

**PRÄPARATIVE, RÖNTGENOGRAPHISCHE UND
SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN HALOGENOMERCURATEN (II)**

von
Günter Görz
aus
Bad Kissingen

1972
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548611_0014

**PRÄPARATIVE, RÖNTGENOGRAPHISCHE UND
SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN HALOGENOMERCURATEN (II)**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günter Görz

aus

Bad Kissingen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1972

Dekan: Professor Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1970 bis
Dezember 1972 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-
-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. B r o d e r s e n,
danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die ständige
Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. G. T h i e l e,
dem ich viele anregende fachliche Gespräche und wertvolle
Ratschläge verdanke.

Herrn Priv.-Doz. Dr. D. B r e i t i n g e r danke ich für die
Unterstützung bei der Anfertigung des schwingungsspektroskopischen
Teils dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	4
1.1. Allgemeines	4
1.2. Koordinationsverhältnisse in Quecksilber- -Halogen-Verbindungen	5
2. Literaturüberblick	8
3. Problemstellung	20
4. Präparative Untersuchungen an Thallium(I)- -halogenomercuraten(II)	22
4.1. Allgemeines	22
4.2. Untersuchungen im System $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$	23
4.2.1. Untersuchungen am Tl_4HgBr_6	23
4.2.2. Untersuchungen am TlHgBr_3	27
4.2.3. Versuche zur Darstellung weiterer Thallium(I)- bromomercurate(II)	28
4.3. Untersuchungen an weiteren Thallium(I)- halogenomercuraten(II)	31
5. Strukturbestimmung am Tl_4HgBr_6	35
5.1. Elementarzelle und Raumgruppe	35
5.2. Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten	36
5.3. Absorptionskorrektur	39
5.3.1. Korrektur auf empirischer Grundlage	39
5.3.2. Korrektur auf Grundlage des Strahlenweges	41
5.3.3. Absorptionsfaktorberechnung mit Hilfe von Stützzellen	47
5.4. Parameter, Atomabstände und Winkel	48

	Seite
6. Diskussion der Struktur des Tl_4HgBr_6	50
6.1. Beschreibung der Struktur	50
6.2. Ableitung der Struktur des Tl_4HgBr_6 von der TlBr-Struktur	56
6.3. Beziehungen zu anderen Strukturen mit MX ₆ -Oktaedern	62
7. Weiterführende Untersuchungen an Halogeno- mercuraten(II)	68
7.1. Präparative Schlußfolgerungen	68
7.2. Röntgenographische Untersuchungen am $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$	73
7.3. Beziehungen des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ zu anderen Halogenomercuraten(II)	74
8. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	78
9. Experimenteller Teil	87
9.1. Ausgangssubstanzen	87
9.2. Herstellung der Thallium(I)-halogenomercurate(II)	87
9.3. Weitere Untersuchungen zur Darstellung von Thallium(I)-halogenomercuraten(II)	89
9.4. Versuche zur Darstellung von weiteren Halogeno- mercuraten(II) des Typs $\text{M}_4^{\text{I}}\text{HgX}_6$	94
9.5. Analyse der Verbindungen	96
9.6. Aufnahme der Schwingungsspektren	99
9.7. Röntgenographische Untersuchungen	99
9.7.1. Herstellung und Vermessung der Pulveraufnahmen	99

	Seite
9.7.2. Auswertung der Pulveraufnahmen	100
9.7.3. Einkristallaufnahmen	104
9.8. Durchführung der Berechnungen	108
10. Literaturverzeichnis	109

Zusammenfassung

Als Beitrag zur Struktursystematik von Halogenokomplexen des Quecksilbers wurden präparative, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Thallium(I)-halogenomercuraten(II) durchgeführt.

Zur Darstellung der Thalliumhalogenomercurate wurden verschiedene Präparationstechniken angewandt. Einerseits wurden die Verbindungen durch Erhitzen einer Suspension von Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid in Wasser, bzw. durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von TlNO_3 und Alkalihalogenomercurat(II) dargestellt. Andererseits konnten die Thalliumhalogenomercurate auf trockenem Wege durch Erhitzen eines Gemisches aus Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid im geschlossenen Rohr auf Temperaturen zwischen 160°C und 200°C erhalten werden. Um stöchiometrisch reine Verbindungen zu erhalten, wurde im Temperaturgefälle bei leichtem Überschuß an Quecksilber(II)-halogenid gearbeitet: das reine Thallium(I)-halogenomercurat(II) entstand an der heißesten Stelle, während überschüssiges Quecksilber(II)-halogenid absublimierte und sich am kälteren Ampullenende niederschlug. Außerdem wurden Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid nach dem Verfahren der Niederdruckhydrothermalsynthese umgesetzt. Sowohl bei der Verwendung von Wasser als auch von verdünnter Halogenwasserstoffsäure als Flüssigkeit konnten Thallium(I)-halogenomercurate(II) erhalten werden.

Von den Verbindungen TlHgCl_3 , $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, TlHgBr_3 , Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgJ_6 konnten Einkristalle gewonnen werden. Daneben wurde das Auftreten der Verbindungen $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ und $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ sowie des $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ beobachtet.

Beim $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ wurden Elementarzelle und Raumgruppe bestimmt. Die Verbindung kristallisiert tetragonal ($a = 8.48 \text{ \AA}$, $b = 23.70 \text{ \AA}$, $Z = 2$). Die möglichen Raumgruppen sind $I 4/m$, $I 4$ oder $I \bar{4}$.

Eine vollständige Strukturbestimmung wurde am Tl_4HgBr_6 durchgeführt. Die Struktur konnte mit Hilfe einer Absorptionskorrektur bis zu einem R-Wert von 0.081 verfeinert werden. Die Verbindung kristallisiert tetragonal ($a = 8.98 \text{ \AA}$, $c = 8.81 \text{ \AA}$, $Z = 2$) in der Raumgruppe $P 4/m 2_1/n 2/c = D_{4h}^6$. Die Struktur besteht aus isolierten, in Richtung der vierzähligen Achse gestauchten HgBr_6 -Oktaedern; zwischen diesen werden Plätze von Thalliumatomen besetzt. In den HgBr_6 -Oktaedern findet sich, ähnlich wie im HgBr_2 , eine $2 + 4$ - Koordination; die Hg-Br-Abstände betragen $2.54 \text{ \AA}$ ($2x$) und $3.11 \text{ \AA}$ ($4x$). Die Thalliumatome sind von acht Bromatomen im Abstand von $3.29 \text{ \AA}$ bis $3.70 \text{ \AA}$ koordiniert. Der mittlere Tl-Br-Abstand im Tl_4HgBr_6 entspricht dem Tl-Br-Abstand im Thalliumbromidgitter. Sechs Bromatome bilden ein verzerrtes trigonales Prisma, in dessen Schwerpunkt sich ein Thalliumatom befindet; vor zwei der drei Prismenseiten liegen zusätzliche Bromatome, vor der dritten ein Thalliumatom.

Die Struktur des Tl_4HgBr_6 läßt sich von einem Thalliumbromidgitter ableiten, in dem jeweils ein Fünftel der Thallium- und der Bromatome in regelmäßiger Weise durch HgBr_2 -Moleküle ersetzt sind. Die dem Tl_4HgBr_6 isomorphen Verbindungen Tl_4HgJ_6 , $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ sind auf analoge Weise aus den entsprechenden Gittern vom CsCl-Typ herzuleiten. Versuche zur Darstellung weiterer Tl_4HgBr_6 -analoger Verbindungen durch Umsetzung von Quecksilber(II)-halogenid mit den im Cäsiumchloridgitter kristallisierenden Halogeniden CsCl, CsBr, CsJ, RbCl (bei 190°C), NH_4Cl und TlCl hatten

leider keinen Erfolg.

Von den Verbindungen Tl_4HgBr_6 und $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ wurden ferner IR- und Ramanspektren angefertigt. Um die Zuordnung der beim Tl_4HgBr_6 beobachteten Banden zu diskutieren, wurden die Symmetrierassen der Schwingungen der einzelnen Baugruppen (HgBr_2 , Tl^+ , Br^-) mit den Symmetrierassen der jeweiligen Lagegruppe und der Faktorgruppe D_{4h} des Tl_4HgBr_6 korreliert. Dabei konnte gezeigt werden, daß im Tl_4HgBr_6 die Schwingungen der HgBr_2 -Moleküle weitgehend erhalten bleiben. Daneben wurden Gitterschwingungen beobachtet: die höherfrequenten Banden sind den Translationsschwingungen der Bromidionen, die Banden bei sehr niedrigen Wellenzahlen den Translationsschwingungen der Thallium(I)-Ionen bzw. der HgBr_2 -Moleküle zuzuschreiben. Das Schwingungsspektrum des $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ lieferte Hinweise, daß in dieser Verbindung neben HgCl_2 -Molekülen auch HgBr_2 -Moleküle im Gitterverband vorliegen.

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

Quecksilber bildet zusammen mit seinen leichteren Homologen Zink und Cadmium die 2. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente. Während die Chemie des Cadmiums im wesentlichen der des Zinks entspricht, zeigt Quecksilber sowohl in den Eigenschaften des Elements als auch seiner Verbindungen Unterschiede gegenüber Zink und Cadmium. Ebenso unterscheidet sich Quecksilber durch seine physikalischen Eigenschaften von anderen Metallen, da es das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall ist.

Angesichts der hohen Ionenpotentiale der II-b-Metalle ist es nicht verwunderlich, daß von den Halogeniden MX_2 nur die drei farblosen Fluoride ZnF_2 , CdF_2 und HgF_2 bevorzugt ionogen gebaut sind. Die Strukturen der Chloride, Bromide und Jodide von Zink und Cadmium können als dichtest gepackte Anordnungen von Halogenidionen angesehen werden, in denen die Zinkionen Tetraederlücken, die Cadmiumionen aber Oktaederlücken besetzen. In diesen Verbindungen treten bereits stärker kovalente Bindungsanteile auf.

Während die Chloride, Bromide und Jodide von Zink und Cadmium in verdünnter wässriger Lösung noch weitgehend dissoziiert sind, zeigen die entsprechenden Quecksilber(II)-halogenide in wässriger Lösung kaum noch eine Dissoziation, dagegen eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Dieser ausgeprägt kovalente Charakter der Quecksilber-Halogen-Bindung wird auch in den Kristallstrukturen von Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber(II)-bromid und Quecksilber(II)-jodid deutlich erkennbar.

Quecksilber(II)-chlorid kristallisiert in einem im wesentlichen molekularen Gitter; das Quecksilber ist zwar von sechs

Chloratomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben, jedoch haben zwei Chloratome einen viel kürzeren Abstand zum Zentralatom als die restlichen vier (1). Die beiden kurzen Abstände ($2.25 \text{ \AA}$) entsprechen etwa der Länge der Hg-Cl-Bindung im gasförmigen HgCl_2 ($2.28 \text{ \AA}$).

Die stabile Modifikation des HgBr_2 sowie die rote und die gelbe Modifikation des HgJ_2 kristallisieren in Schichtengittern. Während im HgBr_2 , bei oktaedrischer Umgebung des Quecksilbers, wiederum zwei Hg-Br-Abstände kürzer sind als die restlichen vier (2,3), ist das Zentralatom im roten HgJ_2 tetraedrisch von vier Jodnachbarn umgeben (4,5). Neben dieser tetragonal kristallisierenden Modifikation existiert eine gelbe, metastabile, orthorhombische Modifikation, deren Struktur der des HgBr_2 entspricht (4,5,6), sowie eine hexagonal kristallisierende Hochdruckmodifikation (7). Auch eine instabile Modifikation des HgBr_2 mit HgCl_2 -Struktur ist bekannt (6).

Ebenso wie die einfachen Quecksilber(II)-halogenide sind die Quecksilber(II)-halogenokomplexe oft durch Quecksilber-Halogen-Bindungen mit stark kovalentem Bindungscharakter geprägt. So ist z.B. im $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ das zentrale Quecksilberatom oktaedrisch von sechs Chloratomen umgeben; wiederum ist jedoch ein Bindungspaar wesentlich kürzer als die beiden anderen (8).

1.2. Koordinationsverhältnisse in Quecksilber-Halogen-Verbindungen

Infolge des Auftretens verschieden langer Bindungen in Festkörperstrukturen von Quecksilberverbindungen unterscheidet Grdenić zwischen tatsächlicher und charakteristischer Koordination am Quecksilber (1).

Dabei ist als charakteristische Koordinationszahl die Zahl

der Liganden mit den kürzesten Abständen zum Zentralatom anzusehen. Diese charakteristische Koordinationszahl ist abhängig von der Elektronegativität $x(L)$ der jeweiligen Liganden. Der Wert $x(L) = 2.5$ stellt dabei einen Grenzwert dar. Für $x(L) < 2.5$ resultiert tetraedrische, für $x(L) > 2.5$ digonale charakteristische Koordination. So existieren sowohl beim HgJ_2 als auch beim HgS jeweils zwei Modifikationen; beim HgS erweist sich die Modifikation mit digonaler, charakteristischer Koordination stabiler als diejenige mit tetraedrischer charakteristischer Koordination; beim HgJ_2 dagegen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Die charakteristische Koordinationszahl 8 tritt nur in weitgehend ionogen gebauten Verbindungen wie dem HgF_2 auf (1).

Die Zahl der Liganden, deren Abstand vom zentralen Quecksilberatom kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Radien von Quecksilber und jeweiligem Ligand, ist als tatsächliche Koordinationszahl anzusehen.

Sowohl in den Festkörperstrukturen des $HgCl_2$ und $HgBr_2$ als auch des gelben HgJ_2 findet sich somit infolge der relativ großen Elektronegativität der Liganden lineare charakteristische Koordination am Quecksilber. Vier weitere Halogenatome befinden sich in größerer Entfernung vom Zentralatom, sodaß insgesamt verzerrte Koordinationsoktaeder vorliegen. Während aber beim $HgCl_2$ zwei Paare von $Hg-Cl$ -Abständen (3.34 bzw. $3.63 \text{ \AA}$) größer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von Quecksilber und Chlor ($3.30 \text{ \AA}$), zählen die entsprechenden Halogenatome beim $HgBr_2$ und beim gelben HgJ_2 mit zur tatsächlichen Koordinationszahl. Im $HgBr_2$ liegen zwei kürzere ($2.48 \text{ \AA}$) neben vier längeren ($3.23 \text{ \AA}$) $Hg-Br$ -Bindungen vor, so daß in einer Richtung gestauchte Oktaeder entstehen.

Dagegen stimmen beim roten HgJ_2 charakteristische und tatsäch-

liche Koordinationszahl überein. Die Kristallstruktur besteht aus HgJ_4 -Tetraedern, die über sämtliche Ecken miteinander verknüpft sind.

Nach der Behauptung von Grdenić trifft die oben erwähnte Elektronegativitätsregel auch für die Kristallstrukturen der Halogenomercurate zu (1). So findet sich in Chlorokomplexen bevorzugt lineare, in Jodokomplexen bevorzugt tetraedrische charakteristische Koordination. Über die Koordinationsverhältnisse in Bromomercuraten ist relativ wenig bekannt, da bisher kaum Informationen über Kristallstrukturen dieser Verbindungen vorlagen.

2. Literaturüberblick

Quecksilber(II)-halogenokomplexe des Typs $(M^{1+})_{(b-2a)/1}Hg_aX_b$, wobei M ein einfaches oder komplexes Kation ist und X für Chlor, Brom oder Jod steht, sind seit langem bekannt; die bekanntesten entsprechen der Zusammensetzung $(M^+)_2HgX_4$ bzw. M^+HgX_3 (1). Auch Derivate von Pyridiniumtetrafluoromercuraten(II) werden beschrieben (9). Im folgenden sollen jedoch die Betrachtungen auf Halogenomercurate(II) mit einfachen einwertigen Ionen als Kationen M^+ beschränkt werden. Eine Zusammenstellung der Strukturdaten von bisher bekannten Verbindungen dieses Typs gibt Tabelle 1.

Tab. 1: Strukturelle Daten bisher bekannter Halogenomercurate(II) mit einfachen einwertigen Kationen.

Verbindung	Elementarzelle Gitterkonstanten in Å	Raumgruppe	Strukturmerkmale	Hg-X-Abstände in Å
$LiHg_2Cl_5 \cdot H_2O$ (22)	orthorhombisch a = 11.28 b = 4.16 c = 13.18	-	-	-
$Na_2HgCl_4 \cdot H_2O$ (23)	-	-	-	-
$NaHgCl_3 \cdot 2H_2O$ (37,38)	orthorhombisch a = 9.37 b = 4.04 c = 18.71 Z = 4	Pnma	Okttaeder- doppelketten $HgCl_2Cl_{2/2}Cl_{3/3}$	2.35 2.40 2.81(2x) 3.27(2x)
$NaHgCl_3$ (36)	orthorhombisch a = 9.48 b = 4.16 c = 18.35 Z = 4	Pbnm	Okttaeder- doppelketten $HgCl_2Cl_{2/2}Cl_{3/3}$	-
$K_2HgCl_4 \cdot H_2O$	orthorhombisch a = 8.27 b = 11.63 c = 8.89 Z = 4	Pbam	Okttaeder- ketten $HgCl_2Cl_{4/2}$	2.34(2x) 2.80(2x) 3.14(2x)

Verbindung	Elementarzelle Gitterkonstan- ten in Å	Raumgruppe	Strukturmerk- male	Hg-X-Ab- stände in Å
$(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30)	orthorhombisch a = 8.50 b = 11.87 c = 9.19 Z = 4	Pbam	Oктаeder- ketten $\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/2}$	-
NH_4HgCl_3 (32)	tetragonal a = 4.19 c = 7.94 Z = 1	P4/mmm	Oктаeder- schichten $\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/4}$	2.34(2x) 2.96(4x)
RbHgCl_3 (74)	tetragonal a = 4.21 c = 8.01 Z = 1	P4/mmm	Oктаeder- schichten $\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/4}$	2.33(2x) -
CsHgCl_3 (8, 16, 17)	orthorhombisch a = 7.69 b = 10.88 c = 7.67 Z = 4	Pnma	Raumnetz- struktur $\text{HgCl}_{6/2}$	2.29(2x) 2.70(4x)
TlHgCl_3 (52)	orthorhombisch a = 9.17 b = 14.08 c = 4.36 Z = 4	Pbnm	Oктаeder- doppelketten $\text{HgClCl}_{2/2}\text{Cl}_{3/3}$	-
$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{11}$ (52)	tetragonal a = 12.00 c = 23.64 Z = 4	-	-	-
$\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ (56)	-	-	-	-
$\text{K}_2\text{HgBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23)	-	-	-	-
K_2HgBr_4 (21)	-	-	-	-

Verbindung	Elementarzelle Gitterkonstanten in Å	Raumgruppe	Strukturmerkmale	Hg-X-Abstände in Å
KHgBr ₃ ·H ₂ O (25,26)	orthorhombisch a = 4.37 b = 16.87 c = 10.14 Z = 4	Cmc2 ₁	Tetraederketten HgBr ₂ Br _{2/2}	2.41 (2x) 2.51 2.67
KHgBr ₃ (22)	orthorhombisch a = 4.35 b = 8.43 c = 5.08	-	-	-
(NH ₄) ₂ HgBr ₄ (23)	-	-	-	-
(NH ₄) ₄ HgBr ₆ (33)	tetragonal a = 9.24 c = 8.86 Z = 2	P4/mnc oder P4 ₂ bc	-	-
CsHgBr ₃ (18)	kubisch a = 11.54 Z = 2	-	-	-
TlHgBr ₃ (52)	orthorhombisch a = 9.62 b = 14.53 c = 4.56 Z = 4	Pbnm	Oktaederdoppelketten HgBrBr _{2/2} Br _{3/3}	-
Tl ₄ HgBr ₆ (53)	tetragonal a = 8.97 c = 8.78 Z = 2	P4/mnc oder P4 ₂ bc	-	-
TlHg ₅ Br ₁₁ (56)	-	-	-	-
Na ₂ HgJ ₄ ·2H ₂ O (23,43)	-	-	-	-
K ₂ HgJ ₄ ·2H ₂ O (23)	-	-	-	-

Verbindung	Elementarzelle Gitterkonstan- ten in Å	Raumgruppe	Strukturmerk- male	Hg-X-Ab- stände in Å
$\text{KHgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28, 29)	orthorhombisch a = 8.63 b = 9.35 c = 11.50 Z = 4	$\text{Pna}2_1$	Tetraeder- ketten $\text{HgJ}_{2/2}$	2.705 2.73 2.83 2.90
$\text{KHgJ}_3 \cdot \text{KJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28)	hexagonal a = 11.67 c = 7.48	$\text{P}31\text{c}$ oder $\text{P}3\bar{1}\text{c}$	HgJ_3 - Einheiten	2.72(3x) 3.72(1x)
$(\text{NH}_4)_2\text{HgJ}_4$ (23)	-	-	-	-
$\text{RbJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $3\text{RbJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{RbJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{RbJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{RbJ} \cdot \text{HgJ}_2$ (34)	-	-	-	-
AgHgJ_3 (49)	hexagonal a = 4.49 c = 7.34	-	-	-
Ag_2HgJ_4 (45, 46, 48)	tetragonal a = 6.32 c = 12.63 Z = 2	$\text{I}\bar{4}$	isolierte Tetraeder HgJ_4	2.78(4x)
Cu_2HgJ_4 (45, 46, 48)	tetragonal a = 6.09 c = 12.24 Z = 2	$\text{I}\bar{4}2\text{m}$	isolierte Tetraeder HgJ_4	2.81(4x)
Tl_4HgJ_6 (54)	tetragonal a = 9.46 c = 9.27 Z = 2	$\text{P}4/\text{mmc}$ oder $\text{P}4_2\text{bc}$	-	-

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sowohl in Lösung als auch in Schmelzen wurden von mehreren Autoren untersucht (10, 11, 12, 13, 42); Wait und Janz lieferten eine zusammenfassende Beschreibung (14). Festkörperstrukturen der Halogenomercurate wurden vor allem an Verbindungen des Typs $M^+HgX_3 \cdot n H_2O$ und $(M^+)_2HgX_4 \cdot m H_2O$ untersucht.

Am längsten bekannt ist die Struktur des $CsHgCl_3$ (15). Sowohl Natta (16) als auch Zvenkova und Mitarbeiter (8) schlagen eine perowskitähnliche Struktur vor; Quecksilber und Cäsium besetzen Perowskitplätze, die oktaedrische Koordination des Quecksilbers entsteht durch zwei Chloratome im Abstand von $2.29 \text{ \AA}$ und vier Chlornachbarn im Abstand von $2.70 \text{ \AA}$. Eine erneute Untersuchung der Struktur des $CsHgCl_3$ durch McMurdie und Mitarbeiter führte zu der Erkenntnis, daß eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur vorliegt. (Raumgruppe $Pnma$, $a = 7.688 \text{ \AA}$, $b = 10.878 \text{ \AA}$, $c = 7.669 \text{ \AA}$). Von den Autoren wird eine komplizierte Überstruktur vermutet (17).

Beim $CsHgBr_3$ soll eine kubische Elementarzelle vorliegen. Die Gitterkonstante wird mit $a = 11.54 \text{ \AA}$ angegeben (18). Ob dies zutrifft oder ob ähnlich wie beim $CsHgCl_3$ eine verzerrte Perowskitstruktur vorliegt, müßte durch weitere Untersuchungen gezeigt werden. Ein Cäsiumjodomercurat ist bisher nicht bekannt.

Die am besten untersuchten Halogenomercurate(II) sind diejenigen des Kaliums. Die Struktur des bereits oben erwähnten $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ wurde 1938 von MacGillavry, de Wilde und Bijvoet aufgeklärt (19). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbam$; die Abmessungen der Elementarzelle wurden mit $a = 8.27 \text{ \AA}$, $b = 11.63 \text{ \AA}$ und $c = 8.89 \text{ \AA}$ bestimmt. Die infolge des Auftretens von verschiedenen langen Hg-Cl-Bindungen verzerrten $HgCl_6$ -Oktaeder sind über jeweils zwei gegenüberliegende Kanten zu Ketten der Zusammensetzung $(HgCl_2Cl_{4/2})_n^{-2n}$ verknüpft. Diese Ketten werden durch H_2O -Moleküle und durch Kaliumionen zusammen-

gehalten; dies konnte von Weil und Cabannes (20) mit Hilfe raman-spektroskopischer Arbeiten bestätigt werden. Eine neuerliche Untersuchung der Struktur dieser Verbindung durch Zvenkova (8) bewies die Richtigkeit der vorliegenden Ergebnisse. Weitere Hinweise für das Vorliegen einer verzerrt oktaedrischen Koordination am Quecksilber im $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ lieferte Lorenzelli (21), der die Verbindung mit IR-spektroskopischen Methoden untersuchte und drei verschieden lange Hg-Cl-Abstände (2.34, 2.80 und 3.14 Å) vorschlägt. Die Lage der Wassermoleküle wurde von El Saffar anhand von röntgenographischen und NMR-Untersuchungen bestimmt (24).

Eine Verbindung der Zusammensetzung $KHgCl_3$ wurde von Häußermann (22) beschrieben. Sie wurde sowohl aus wässriger Lösung als auch auf trockenem Wege rein erhalten; weitere Einzelheiten werden jedoch nicht mitgeteilt.

Eine dem $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ analoge Bromverbindung ist ebenfalls bekannt. Sie ist äußerst hygroskopisch, verliert aber beim Trocknen sämtliches Wasser (23). Untersuchungen am K_2HgBr_4 und am $K_2HgBr_4 \cdot H_2O$ mit Hilfe der FIR-Spektroskopie (21) zeigten, daß hier keine $HgBr_6$ -Oktaeder, sondern $HgBr_4$ -Tetraeder vorliegen; dies dürfte als Folge der sterischen Hinderung der Sechserkoordination aufgrund der Größe der Bromidionen anzusehen sein. Über röntgenographische Untersuchungen an dieser Verbindung wird jedoch in der Literatur nicht berichtet.

Die Struktur eines weiteren Kaliumbromomercurats dagegen, nämlich des $KHgBr_3 \cdot H_2O$, wurde von Padmanabhan erst kürzlich aufgeklärt (25). Der Autor beschreibt eine orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe $Cmc2_1$, mit den Abmessungen $a = 4.37$ Å, $b = 16.87$ Å, $c = 10.14$ Å, die 4 Formeleinheiten enthält. Das Quecksilberatom ist von vier Bromnachbarn in Form eines unregelmäßigen Tetraeders umgeben. Entlang der a-Achse liegen Zickzackketten aus -Hg-Br-Hg-Br-. Diese Arbeit bestätigte die Angaben von Horok und Mitarbeiter.

die Elementarzelle und Raumgruppe beim $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben hatten (26). Herak berichtet außerdem über eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_5\text{Hg}_4\text{Br}_{13}$, die bei der Zersetzung von $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 250°C entsteht.

Dem bereits genannten KHgCl_3 entspricht eine Bromverbindung KHgBr_3 , welche von Häußermann (22) beschrieben wird. Sie kristallisiert ebenfalls orthorhombisch und zeigt in ihren Gitterabmessungen (4.35, 8.43, 5.08) Beziehungen zu den von Herak bzw. Padmanabhan gefundenen Werten für das $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ob es sich hier um identische Verbindungen handelt oder ob tatsächlich Unterschiede bestehen, müßte durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

P'yankov und Krasounova (27) berichten über Versuche zur gezielten Darstellungsmöglichkeit von KHgBr_3 bzw. K_2HgBr_4 in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Während in EtOH, MeOH und DMA aus KBr und HgBr_2 sowohl KHgBr_3 als auch K_2HgBr_4 entstehen, wird in absolutem Me_2CO lediglich KHgBr_3 erhalten.

Im System $\text{KJ}/\text{HgJ}_2/\text{H}_2\text{O}$ treten mehrere Kaliumjodomercurate auf. Das bekannteste ist das $\text{K}_2\text{HgJ}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen alkalische Lösung als "Nesslers Reagens" zum Nachweis von Ammoniak verwendet wird. Lorenzelli (21) stellte anhand von FIR-Spektren eine tetraedrische Koordination des Quecksilbers durch vier Jodnachbarn sowohl beim $\text{K}_2\text{HgJ}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als auch beim K_2HgJ_4 fest.

Gerken und Pakhomov (28) berichten über röntgenographische Untersuchungen an Kristallen im System $\text{KJ}/\text{HgJ}_2/\text{H}_2\text{O}$. Die Autoren erhielten ein Jodomercurat $\text{KHgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus äquivalenten Mengen von rotem HgJ_2 und KJ in wässriger Lösung; bei Überschuß von KJ und bei Verwendung von Hg_2J_2 entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{KHgJ}_3 \cdot \text{KJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Beim $\text{KHgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fanden die Autoren eine orthorhombische Elementarzelle ($a = 9.35 \text{ \AA}$, $b = 11.52 \text{ \AA}$, $c = 8.69 \text{ \AA}$);

als Raumgruppe wird $Pc2_1n$ angegeben. Neben K^+ -Ionen sollen in der Struktur unendliche Ketten von HgJ_4 -Tetraedern vorliegen. Im Gegensatz dazu wurde beim $KHgJ_3 \cdot KJ \cdot H_2O$ trigonale Symmetrie festgestellt. Die Abmessungen der Elementarzelle werden mit $a = 11.67 \text{ \AA}$ und $c = 7.48 \text{ \AA}$ angegeben; als Raumgruppe kommt $P31c$ oder $P3\bar{1}c$ in Betracht. Die Autoren beschreiben eine trigonale Koordination am Quecksilber durch drei Jodatome im Abstand von $2.72 \text{ \AA}$; das vierte Jodatome soll mit einem Abstand von $3.72 \text{ \AA}$ vom Zentralatom nicht mehr ans Quecksilber gebunden sein.

Eine nochmalige röntgenographische Untersuchung des $KHgJ_3 \cdot H_2O$ durch Nyqvist und Johansson (29) erbrachte im wesentlichen die gleichen Ergebnisse. Die Autoren beschreiben eine orthorhombische Elementarzelle mit $a = 8.625 \text{ \AA}$, $b = 9.345 \text{ \AA}$, $c = 11.501 \text{ \AA}$; die zugehörige Raumgruppe ist $Pna2_1$. Die über gemeinsame Ecken zu Ketten entlang der a-Achse verknüpften HgJ_4 -Tetraeder zeigen große Unterschiede in den HgJ -Bindungslängen: als $Hg-J$ -Abstände werden 2.705 , 2.73 , 2.83 und $2.90 \text{ \AA}$ angegeben. Es liegt somit eine erhebliche Abweichung von der ideal tetraedrischen Anordnung der Liganden um das zentrale Quecksilberatom vor.

Infolge des im Vergleich zum K^+ -Ion nur wenig verschiedenen Ionenradius des NH_4^+ -Ions sollte es möglich sein, die Kaliumionen in den Kaliumhalogenomercuraten durch Ammoniumionen zu ersetzen. So entspricht die Struktur des $(NH_4)_2HgCl_4 \cdot H_2O$ derjenigen des $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ (30,31); die orthorhombische Elementarzelle hat die Abmessungen $a = 8.50 \text{ \AA}$, $b = 11.87 \text{ \AA}$ und $c = 9.19 \text{ \AA}$. Über die Existenz der Verbindungen $(NH_4)_2HgBr_4$ und $(NH_4)_2HgJ_4$ wird berichtet; weitere Eigenschaften sind nicht bekannt (23).

Harmsen beschreibt eine Verbindung der Zusammensetzung NH_4HgCl_3 (32), welche tetragonal ($a = 4.19 \text{ \AA}$, $c = 7.94 \text{ \AA}$, $z = 1$)

in der Raumgruppe $P4/mmm$ kristallisiert. Eine nochmalige Untersuchung durch McMurdie und Mitarbeiter (17) bestätigte diese Angaben. Im NH_4HgCl_3 liegt eine Schichtstruktur vor. Die über vier in einer Ebene liegende Ecken verbundenen $HgCl_6$ -Oktaeder sind in der c-Richtung gestaucht, so daß auch hier zwei Hg-Cl-Abstände ($2.34 \text{ \AA}$) kürzer sind als die restlichen vier ($2.96 \text{ \AA}$). Die Oktaederschichten werden durch Ammoniumionen zusammengehalten.

Ein dem NH_4HgCl_3 entsprechendes Bromomercurat ist nicht bekannt. Dagegen berichtet Huart über eine tetragonal ($a = 9.24 \text{ \AA}$, $c = 8.86 \text{ \AA}$, $Z = 2$) kristallisierende Verbindung $(NH_4)_4HgBr_6$; als mögliche Raumgruppen werden $P4nc$ oder $P4/mnc$ angeführt (33).

Relativ wenig ist über die Rubidiumhalogenomercurate bekannt. Dunsmuir und Lane (74) berichten über ein dem NH_4HgCl_3 isomorphes $RbHgCl_3$. Die Abmessungen der tetragonalen Elementarzelle betragen $a = 4.21 \text{ \AA}$ und $c = 8.01 \text{ \AA}$. Außerdem wurden im System $RbJ/HgJ_2/H_2O$ von Grizo und Mitarbeitern (34) Untersuchungen über die Herstellung verschiedener Rubidiumjodomercurate angestellt. Die Autoren erhielten die Verbindungen $RbJ \cdot HgJ_2 \cdot H_2O$ in zwei Modifikationen, $3RbJ \cdot HgJ_2 \cdot 2H_2O$, $2RbJ \cdot HgJ_2 \cdot 2H_2O$, $RbJ \cdot HgJ_2 \cdot 2H_2O$ und $2RbJ \cdot HgJ_2$. Während weitere Rubidiumhalogenomercurate bisher nicht dargestellt wurden, sind beim leichteren Homologen des Quecksilbers zahlreiche Verbindungen des Typs $Rb_xCd_yX_{x+2y}$ bekannt (35).

Im Gegensatz zum bereits erwähnten $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ ist das $Na_2HgCl_4 \cdot H_2O$ nur schwierig darzustellen (23). Gut zugänglich sind aber die Verbindungen $NaHgCl_3$ (36), $NaHgCl_3 \cdot H_2O$ (37,38) und $Na_2Hg_2Cl_5OH$ (39). In Strukturen dieser drei Verbindungen liegen Doppelketten von $HgCl_6$ -Oktaedern vor; innerhalb der Oktaeder findet man wie im $HgCl_2$ deutlich lineare Cl-Hg-Cl-Einheiten, die sich durch einen besonders kurzen Hg-Cl-Abstand auszeichnen. Im $NaHgCl_3$

($a = 9.48 \text{ \AA}$, $b = 4.16 \text{ \AA}$, $c = 18.35 \text{ \AA}$, $Z = 4$, Raumgruppe Pbnm) liegt der gleiche Strukturtyp vor wie beim KCdCl_3 , NH_4CdCl_3 und RbCdCl_3 (36,40). Da jedoch die Parameter von den beim NH_4CdCl_3 -Typ gefundenen relativ stark abweichen, müßte durch weitere röntgenographische Untersuchungen am NaHgCl_3 geklärt werden, ob diese Zuordnung berechtigt ist (40). Die Verbindung $\text{NaHgCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch ($a = 9.37 \text{ \AA}$, $b = 4.04 \text{ \AA}$, $c = 18.71 \text{ \AA}$, $Z = 4$) in der Raumgruppe Pnma (41).

Das hygroskopische $\text{Na}_2\text{HgJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ähnelt stark dem $\text{K}_2\text{HgJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23). Grizo (43), der im System $\text{NaJ}/\text{HgJ}_2/\text{H}_2\text{O}$ die Bedingungen zur Bildung von Natriumjodomercuraten untersuchte, berichtet, daß nur ein Jodomercurat konstanter Zusammensetzung existiert, nämlich das in langen, gelben Nadeln kristallisierende $\text{Na}_2\text{HgJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Von Zaizer und Johansson (42) wird auch das Trijodomercurat beschrieben.

Über Strukturen von Lithiumhalogenomercuraten(II) ist wenig bekannt. Außer Hinweisen auf die Existenz von LiHgCl_3 und LiHgBr_3 (22) bzw. Li_2HgCl_4 (23) liegen lediglich Untersuchungen an der Verbindung $\text{LiHg}_2\text{Cl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vor (22). Anhand von Einkristallaufnahmen wurde eine orthorhombische Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 11.28 \text{ \AA}$, $b = 4.16 \text{ \AA}$ und $c = 13.18 \text{ \AA}$ gefunden.

Die drei Verbindungen $\text{H}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HHg}_2\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in festem Zustand nachgewiesen (44). Während die erste dem $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isomorph ist und als $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden sollte, sind von den beiden anderen Verbindungen keine Strukturdaten bekannt. Es wird jedoch vermutet, daß auch sie HgCl_6 -Oktaeder enthalten (44).

Außer in den Halogenomercuraten(II) der Alkalimetalle treten auch in den analogen Silber- und Kupferverbindungen, sowie bei den Thallium(I)-halogenomercuraten(II) einfache einwertige Kationen auf.

Gut untersucht sind die Strukturen des Ag_2HgJ_4 und des Cu_2HgJ_4 . Die pseudokubische Kristallstruktur des gelben Ag_2HgJ_4 besteht aus einer kubisch dichtesten Packung von Jodatomen, in der ein Teil der Tetraederlücken durch Silber- und Quecksilberatome in regelmäßiger Abfolge besetzt ist. Die tetragonale Elementarzelle besitzt die Abmessungen $a = 6.317 \text{ \AA}$ und $c = 12.633 \text{ \AA}$. Oberhalb 50.7°C entsteht durch Wanderung der Silber- und Quecksilberatome auf andere Gitterplätze die rein kubische rote Modifikation (45,46,47,48). Cu_2HgJ_4 zeigt ähnliche thermochrome Eigenschaften, jedoch ist der Mechanismus der Umwandlung hier weniger gut erforscht. Der Übergang von der roten zur braunschwarzen Modifikation scheint zwischen 50 und 75°C vor sich zu gehen (47,48). Während die Hochtemperaturmodifikationen von Cu_2HgJ_4 und Ag_2HgJ_4 isomorph sind, stimmt der Strukturtyp bei den Raumtemperaturmodifikationen nicht überein: beim gelben Ag_2HgJ_4 liegt die Raumgruppe $I\bar{4}$, beim roten Cu_2HgJ_4 die Raumgruppe $I\bar{4}2m$ vor (47).

Daneben wird von Otsubo (49) die Verbindung AgHgJ_3 beschrieben, die sich von einer hexagonal dichtesten Packung von Jodatomen herleitet. Die von den Autoren beschriebene hexagonale Elementarzelle besitzt die Abmessungen $a = 4.49 \text{ \AA}$ und $c = 7.34 \text{ \AA}$.

Bereits 1867 wurde die Verbindung $\text{TlCl} \cdot \text{HgCl}_2$ von Carstanjen isoliert (50). Barlot und Pernot (51) berichten über die Existenz der Doppelhalogenide $\text{TlCl} \cdot \text{HgCl}_2$, $\text{TlBr} \cdot \text{HgBr}_2$ und $\text{TlJ} \cdot \text{HgJ}_2$. Von Huart und Mitarbeitern wurden die Verbindungen TlHgCl_3 , $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, TlHgBr_3 , Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgJ_6 untersucht. Sowohl TlHgCl_3 als auch TlHgBr_3 kristallisieren orthorhombisch (Elementarzelle für TlHgCl_3 : $a = 9.167 \text{ \AA}$, $b = 14.075 \text{ \AA}$, $c = 4.358 \text{ \AA}$; für TlHgBr_3 : $a = 9.620 \text{ \AA}$, $b = 14.53 \text{ \AA}$, $c = 4.56 \text{ \AA}$) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Sie sind, ebenso wie das bereits erwähnte NaHgCl_3 , dem NH_4CdCl_3

isomorph (52). Eine tetragonale Elementarzelle ($a = 12.00 \text{ \AA}$, $c = 23.64 \text{ \AA}$, $Z = 4$) findet Huart beim $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (52). Ebenfalls tetragonal kristallisieren die dem $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ isomorphen Verbindungen Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgJ_6 . Die Gitterkonstanten werden von Huart und Durif beim Tl_4HgBr_6 mit $a = 8.965 \text{ \AA}$ und $c = 8.783 \text{ \AA}$ (53), beim Tl_4HgJ_6 mit $a = 9.457 \text{ \AA}$ und $c = 9.271 \text{ \AA}$ (54) angegeben. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt 2; als mögliche Raumgruppen geben die Autoren $P4_2bc$ oder $P4/mnc$ an. Untersuchungen an Gemischen der Zusammensetzung $\text{Tl}_4\text{HgJ}_x\text{Br}_{6-x}$ führten zu der Erkenntnis, daß definierte gemischte Verbindungen nicht existieren. Vielmehr wurde ein kontinuierlicher Übergang, verbunden mit einer Abnahme der Elementarzellengröße, von der Jod- zur Bromverbindung beobachtet (53).

Eine Verbindung der Zusammensetzung Tl_2HgJ_4 , die von Gallais beschrieben wird (55), wurde von Huart und Mitarbeitern als Tl_4HgJ_6 identifiziert. Bei der von Wendtlandt und Bradley (48) im Rahmen des Studiums von Thermochromieeffekten beschriebenen Verbindung Tl_2HgJ_4 dürfte es sich ebenfalls um das Tl_4HgJ_6 handeln. Diese Verbindung zeigt zwischen 23 und 150 °C einen allmählichen Übergang von einer gelben in eine rote Modifikation.

Neben dem Tl_4HgJ_6 soll nach den Angaben von Huart keine weitere Verbindung im System TlJ/HgJ_2 existieren.

Differentialthermoanalytische (DTA) und röntgenographische Untersuchungen erbrachten Hinweise auf die Existenz der Verbindungen $\text{TlCl} \cdot 5 \text{HgCl}_2$ und $\text{TlBr} \cdot 5 \text{HgBr}_2$ (56).

3. Problemstellung

Die Thallium(I)-halogenomercurate(II) scheinen gegenüber den übrigen Halogenomercuraten(II) mit Kationen der Oxydationsstufe +1 eine gewisse Sonderstellung einzunehmen. So entsprechen die von Huart beschriebenen Strukturen des TlHgCl_3 sowie des TlHgBr_3 derjenigen des NaHgCl_3 , nicht aber der des NH_4HgCl_3 , obwohl aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Tl^+ und NH_4^+ das umgekehrte Verhalten erwartet werden sollte. Im TlHgBr_3 findet sich im Gegensatz zum $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei dem das Quecksilber tetraedrisch koordiniert ist, eine oktaedrische Anordnung der Bromnachbarn um das Quecksilber.

Ferner treten gerade bei den Thallium(I)-halogenomercuraten(II) besonders zahlreiche Verbindungen auf, die eine relativ große Zahl von einfach positiv geladenen Kationen in der Formeleinheit enthalten wie Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgJ_6 oder $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$. Hierbei wird deutlich, daß der Thallium-Halogen-Bindung im Gegensatz zur Alkali-Halogen-Bindung bereits ein stark kovalenter Charakter zugeschrieben werden muß. Bei den übrigen Halogenomercuraten(II) wird eine so geartete Zusammensetzung lediglich beim $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ beschrieben. Ob in diesen kationenreichen Verbindungen die Thallium(I)-Ionen bzw. Ammoniumionen durch andere, in der gleichen Größenordnung liegende Kationen wie K^+ , Rb^+ oder Ag^+ ersetzt werden können, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Bei den Quecksilber(II)-bromokomplexen kann infolge der relativ hohen Elektronegativität des Broms analog zu den gut bekannten Chlorokomplexen bei charakteristischer linearer Koordination eine tatsächliche oktaedrische Koordination erwartet werden. Während aber bei Halogenomercuraten(II) der allgemeinen Formel MHgX_3 und M_2HgX_4 bei oktaedrischer Koordination des Quecksilbers eine Verknüpfung

der Oktaeder zu Ketten, Doppelketten, Schichten oder Raumnetzen vorliegt, sollte in den Strukturen des Tl_4HgBr_6 sowie der beiden isomorphen Verbindungen $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ und Tl_4HgJ_6 das Auftreten isolierter HgBr_6^- bzw. HgJ_6^- -Oktaeder erwartet werden. Daneben ist aber auch, ähnlich wie beim Ba_2ZnF_6 (67), bei dem neben BaF^+ -Gruppierungen Schichten von ZnF_6^- -Oktaedern vorliegen, das Auftreten von verknüpften Koordinationspolyedern in Betracht zu ziehen.

Zur endgültigen Klärung dieser Frage war die Aufklärung der Struktur eines solchen Hexahalogenomercurats(II) erforderlich. Da gerade die infolge des "inert-pair-Effekts" besonders stabilen Thallium(I)-Ionen einerseits kationenreiche Halogenomercurate(II) bilden, andererseits aber die Bromomercurate von allen Halogenomercuraten am wenigsten untersucht sind, erschien es interessant, eine Strukturbestimmung am Tl_4HgBr_6 zu versuchen.

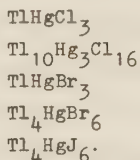
Beim leichteren Homologen des Quecksilbers treten zahlreiche Verbindungen des Typs $(\text{M}^+)_{b-2a}\text{Cd}_a\text{X}_b$ auf, wie Cs_3CdCl_5 , Cs_2CdCl_4 , $\text{Cs}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$, Rb_2CdCl_4 , K_4CdCl_6 , Rb_4CdCl_6 und andere (35). Es schien daher sinnvoll, zu untersuchen, ob neben den Thallium(I)-halogenomercuraten(II) weitere kationenreiche Verbindungen im System MX/HgX_2 erhalten werden können.

Um die Systematik der Halogenomercurate mit einfachen Kationen zu ergänzen, sollte ferner versucht werden, weitere Thallium(I)-halogenomercurate(II) darzustellen, die den bisher gut bekannten Halogenomercuraten wie $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder Ag_2HgJ_4 analog sind.

4. Präparative Untersuchungen an Thallium(I)-halogenomercuraten(II)

4.1. Allgemeines

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind bisher fünf Thallium(I)-halogenomercurate(II) genauer bekannt, nämlich die Verbindungen



Alle diese Verbindungen wurden von Huart und Mitarbeitern dargestellt und beschrieben (52,53,54,56). Aufgrund von Isomorphiebeziehungen stellten die Autoren fest, daß sowohl TlHgCl_3 als auch TlHgBr_3 im NH_4CdCl_3 -Typ kristallisieren; eine vollständige Strukturbestimmung wurde nicht durchgeführt. Bei den übrigen drei Verbindungen sind lediglich die Abmessungen der Elementarzellen bekannt.

Zur Darstellung solcher Verbindungen werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten beschrieben. Einerseits können die Substanzen durch Umsetzung von Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid in heißem Wasser hergestellt werden; beim Abkühlen kristallisiert das jeweilige Thalliumhalogenomercurat aus. Andererseits sind die Verbindungen auf trockenem Wege zugänglich, indem man ein Gemisch aus stöchiometrischen Mengen von Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid in einer Ampulle erhitzt. Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Umsetzung von löslichen Thallium(I)-salzen mit anderen Halogenomercuraten(II). Auf diesem Wege wurde bereits versucht, ausgehend von Tl_2SO_4 und K_2HgJ_4 , verschiedene Jodomercurate darzustellen (54).

4.2. Untersuchungen im System TlBr/HgBr₂

4.2.1. Untersuchungen am Tl₄HgBr₆

Die Verbindung Tl₄HgBr₆ wurde von Huart und Durif (53) durch Erhitzen von stöchiometrischen Mengen von TlBr und HgBr₂ auf 200 °C in einer geschlossenen Ampulle dargestellt. Bei der Darstellung nach dieser Methode wurde stets eine zusammengesinterte gelblich-weiße bis grauweiße Masse erhalten; Guinieraufnahmen zeigten, daß eine vollständige Umsetzung der Ausgangssubstanzen erfolgt war. Die berechneten d-Werte stimmten mit den von Huart angegebenen gut überein. Auch durch die Analyse des Produkts wurde die Zusammensetzung Tl₄HgBr₆ bestätigt. Anhand von IR-Spektren konnte nachgewiesen werden, daß die Verbindung im Gegensatz zu vielen anderen Halogenomercuraten(II) wasserfrei kristallisiert.

Das feinkristalline Produkt war jedoch für Einkristallaufnahmen nicht geeignet. Da aus den bereits oben erwähnten Gründen aber eine vollständige Strukturbestimmung am Tl₄HgBr₆ geplant war, mußte vor allem versucht werden, Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten.

Wie anhand von DTA-Untersuchungen festgestellt werden konnte, bildet sich die Verbindung Tl₄HgBr₆ bei ungefähr 180 °C; als Zersetzungstemperatur wurden etwa 308 °C festgestellt. Dieser Wert kommt der von Huart angegebenen Zersetzungstemperatur (56) recht nahe. Abbildung 1 zeigt die DTA-Kurven des Tl₄HgBr₆ und eines Gemisches aus TlBr und HgBr₂ im Verhältnis 4:1. Jedoch erbrachten auch Darstellungsversuche, die zwischen 150 und 200 °C nach der oben angeführten Methode vorgenommen wurden, keine für Einkristallaufnahmen geeigneten Produkte.

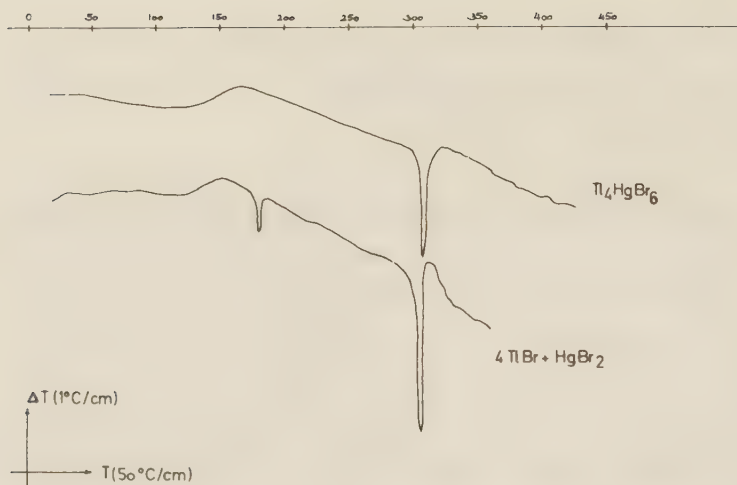


Abb. 1: DTA-Kurven des Tl_4HgBr_6 und eines Gemisches aus TlBr und HgBr_2 im Verhältnis 4 : 1.

Ein weiterer Nachteil dieser Methode ergibt sich aus der Tatsache, daß die Ausgangsverbindungen TlBr und HgBr_2 in genau stöchiometrischen Mengen gemischt werden müssen. Schon bei kleinen Abweichungen von der Stöchiometrie entsteht durch Ausgangssubstanzen verunreinigtes Tl_4HgBr_6 oder aber Gemische mit einem anderen Thallium(I)-bromomercurat(II). Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde das Darstellungsverfahren von Huart modifiziert. Die Ausgangsverbindungen TlBr und HgBr_2 wurden in stöchiometrischer Menge in eine Ampulle eingewogen; anschließend wurde weiteres HgBr_2 bis zu einem HgBr_2 -Überschuß von 2-5 Mol-% hinzugefügt. Nach dem Abschmelzen wurde die Ampulle so in einem elektrischen Röhrenofen plaziert, daß sich das Ampullenende mit dem $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ -Gemisch an der heißesten Stelle bei einer Temperatur von etwa 180°C befand. Zum anderen Ampullenende entstand dabei ein Temperaturgefälle von etwa 25°C . Im Verlauf mehrerer Stunden bildete sich am heißen Am-

pullenende Tl_4HgBr_6 , während sich überschüssiges HgBr_2 im kälteren Teil der Ampulle niederschlug. Es gelang somit, auch bei nichtstöchiometrischen Gemischen der Ausgangsverbindungen reines Tl_4HgBr_6 herzustellen. Bei zusätzlichem Evakuieren der Ampulle kann auch aus Gemischen mit starkem HgBr_2 -Überschuß reines Tl_4HgBr_6 gewonnen werden. Das so erhaltene Produkt fiel jedoch wiederum nur als feinkristalline Substanz an.

Die so gewonnene Verbindung löst sich nur schlecht in Wasser; erst bei längerandauerndem Erhitzen bis zum Siedepunkt geht die Substanz in Lösung. Aus Wasser kristallisiert Tl_4HgBr_6 in dünnen, quadratischen, durchsichtigen Blättchen aus, die jedoch zum größten Teil wiederum feinkristalline Aufwachsungen zeigen und infolge ihrer geringen Größe und ihrer großen Brüchigkeit nicht für Einkristalluntersuchungen zu gebrauchen sind.

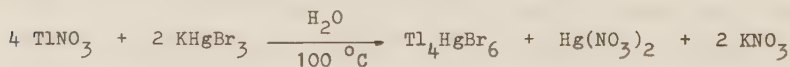
Alle Versuche zur Einkristallzüchtung in anderen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Aceton, Acetonitril oder Dimethylformamid scheiterten. In Dimethylformamid entsteht aus Tl_4HgBr_6 sofort gelbes TlBr ; dieses wird ganz allmählich zu Tl_2O_3 oxydiert. Ebenso zerfällt die Verbindung bei der Umsetzung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in gelbes TlBr und HgBr_2 , welches in HBr in Lösung geht. Beim Versetzen von Tl_4HgBr_6 mit Lauge dagegen bildet sich langsam braunschwarzes Tl_2O_3 ; eine solche Oxydation findet beim Versetzen von TlBr mit Lauge nicht statt.

Brauchbare Einkristalle von Tl_4HgBr_6 konnten schließlich auf folgendem Wege gewonnen werden: Die in einer Ampulle nach der oben beschriebenen Methode gewonnene Verbindung wurde zunächst längere Zeit in Wasser bis zum Siedepunkt erhitzt. Nachdem alles Tl_4HgBr_6 in Lösung gegangen war, wurde auf etwa 70°C abgekühlt. Nach einiger Zeit fielen blättchenförmige Kristalle aus; diese wurden abge-

saugt, mehrere Male mit heißem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Auf diese Weise wurden quadratische Kristalle von 0.05 bis 0.10 mm Seitenlänge und sehr geringer Dicke erhalten; feinkristalline Aufwachsungen waren in der Regel vorhanden. Jedoch konnten unter dem Mikroskop Einkristalle, die keine Aufwachsungen enthielten und die für eine Strukturbestimmung geeignet waren, aussortiert werden. Anhand von Pulveraufnahmen wurde sichergestellt, daß es sich bei diesen Kristallen um Tl_4HgBr_6 handelt.

Neben der oben beschriebenen Darstellungsmethode wurde Tl_4HgBr_6 auch auf nassem Wege dargestellt. Durch längerdauerndes Erhitzen einer Suspension von stöchiometrischen Mengen an TlBr und HgBr_2 in Wasser entsteht Tl_4HgBr_6 , welches sich beim Abkühlen in Form dünner Blättchen absetzt. Ein geringer Überschuß von HgBr_2 gewährleistet einen quantitativen Umsatz des schwerlöslichen TlBr . Das ausgefallene Tl_4HgBr_6 wurde abfiltriert und, um überschüssiges HgBr_2 zu entfernen, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Anhand von Pulveraufnahmen konnte die Identität mit der auf trockenem Wege dargestellten Verbindung festgestellt werden. Um Einkristalle zu erhalten, muß die Verbindung nochmals nach der oben angegebenen Methode behandelt werden.

Reines Tl_4HgBr_6 konnte auch durch Umsetzung von KHgBr_3 mit überschüssigem TlNO_3 erhalten werden; jedoch wurden auch auf diesem Wege keine brauchbaren Einkristalle erhalten. Für diese Umsetzung dürfte folgende Gesamtgleichung gelten:



4.2.2. Untersuchungen am TlHgBr_3

Neben dem Tl_4HgBr_6 wird von Huart Thallium(I)-tribromomercurat(II) TlHgBr_3 beschrieben (52). Es wurde durch Versetzen einer heißen wässrigen Lösung von TlBr mit einem Überschuß an heißer, wässriger HgBr_2 -Lösung erhalten. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung in langen, weißen Nadeln aus. Außerdem stellten die Autoren TlHgBr_3 durch Zusammenschmelzen von stöchiometrischen Mengen von TlBr und HgBr_2 im geschlossenen Rohr bei 200°C dar. Beide Darstellungsweisen konnten bestätigt werden. Sowohl Analyse als auch Guinieraufnahmen der so erhaltenen Produkte ergaben Übereinstimmung mit den von Huart angegebenen Werten.

Wie differentialthermoanalytische Untersuchungen zeigten, bildet sich die Verbindung bei etwa 175°C . Als Schmelzpunkt wurden 188°C bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem von Huart angegebenen Schmelzpunkt überein.

Bei Versuchstemperaturen von 200°C und darüber entstanden Schmelzen; beim Abkühlen wurde TlHgBr_3 in Form amorpher Schmelzkuchen erhalten. Bei 180°C dagegen entstand ein feinkristallines Produkt. Durch Anwendung der oben beschriebenen Methode der Darstellung im Temperaturgefälle konnte reines TlHgBr_3 erhalten werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß hier das Temperaturgefälle nicht zu groß wird, da sonst das Absublimieren des HgBr_2 zu stark begünstigt wird und Tl_4HgBr_6 entsteht. Ebenso wird im Vakuum Tl_4HgBr_6 erhalten.

Durch Umkristallisieren des so gewonnenen feinkristallinen Produkts in Wasser wurden lange, weiße Nadeln von TlHgBr_3 erhalten, die auch für Einkristalluntersuchungen geeignet sind. Dieselben Kristalle wurden auf nassem Wege durch Erhitzen einer Suspension

von TlBr und HgBr_2 in Wasser erhalten. Hierbei wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangsverbindungen eingesetzt. Auch hier ist durch einen leichten Überschuß an HgBr_2 eine quantitative Umsetzung des TlBr gesichert. Das erhaltene Produkt wurde durch Analyse und durch Pulveraufnahmen als identisch mit dem auf trockenem Wege erhaltenen TlHgBr_3 identifiziert. Anhand von IR-Spektren konnte gezeigt werden, daß TlHgBr_3 ebenso wie Tl_4HgBr_6 wasserfrei kristallisiert.

4.2.3. Versuche zur Darstellung weiterer Thallium(I)-bromomercurate(II)

Da neben Bromomercuraten(II) des Typs MHgBr_3 , wie etwa $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CsHgBr_3 oder auch TlHgBr_3 , auch solche des Typs M_2HgBr_4 wie K_2HgBr_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$ bekannt sind, sollte untersucht werden, ob auch eine Thalliumverbindung dieses Typs erhalten werden kann. Daneben schien es interessant, weitere Phasen im System $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ herzustellen.

Bereits Huart erhielt bei DTA-Untersuchungen im System $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ Hinweise auf die Existenz einer Verbindung $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$; ihre Zersetzungstemperatur wird mit 201°C angegeben (56). Durch Umsetzung von etwa stöchiometrischen Mengen von TlBr und HgBr_2 im Molverhältnis 1 : 5 bei leichtem Überschuß an HgBr_2 konnte nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode im Temperaturgefälle bei 160°C ein Thallium(I)-bromomercurat(II) erhalten werden. Die aus Guinieraufnahmen errechneten Netzebenenabstände weisen gute Übereinstimmung mit den von Huart für $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ angegebenen auf. Versuche zur Züchtung von Einkristallen aus wässriger Lösung hatten leider keinen Erfolg. Die Verbindung löst sich zwar gut in heißem

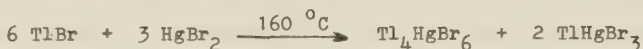
Wasser; beim Abkühlen aber fällt eine weiße, amorphe Substanz aus, die als TlHgBr_3 identifiziert wurde.

Beim Versuch, eine Verbindung der Zusammensetzung " Tl_2HgBr_4 " auf nassem Wege analog der Darstellungsmethode für $\text{K}_2\text{HgBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$ zu erhalten, entstanden keine einheitlichen Produkte. Aus der wässrigen Lösung, die TlBr und HgBr_2 im Molverhältnis 2 : 1 enthielt, kristallisiert neben wenig TlHgBr_3 vor allem Tl_4HgBr_6 aus. Versuche, bei denen das $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ -Verhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1 variiert wurde, erbrachten die Erkenntnis, daß aus wässriger Lösung lediglich die drei Thallium(I)-bromomercurate(II) TlHgBr_3 , Tl_4HgBr_6 und $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ erhalten werden können.

Auch bei systematischen Versuchen zur Darstellung von Thalliumbromomercuraten auf trockenem Wege im Temperaturgefälle sowie ohne Temperaturgefälle im Trockenschrank konnten keine neuen Verbindungen identifiziert werden. Einerseits wurden die stöchiometrischen Verhältnisse der Ausgangsverbindungen im Bereich $\text{TlBr} : \text{HgBr}_2 = 5 : 1$ bis $\text{TlBr} : \text{HgBr}_2 = 1 : 5$ variiert, andererseits wurden die Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 160°C und 200°C durchgeführt. In allen Fällen wurde neben zum Teil nicht umgesetztem TlBr oder HgBr_2 entweder TlHgBr_3 , Tl_4HgBr_6 oder $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ bzw. ein Gemisch verschiedener Thalliumbromomercurate erhalten. Vollständiger Umsatz wurde nur in 4 Fällen beobachtet:

1. Aus TlBr und HgBr_2 im Molverhältnis 1 : 1 entsteht quantitativ TlHgBr_3 .
2. Aus TlBr und HgBr_2 im Molverhältnis 4 : 1 entsteht quantitativ Tl_4HgBr_6 .
3. Aus TlBr und HgBr_2 im Molverhältnis 1 : 5 entsteht quantitativ $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$.
4. Aus TlBr und HgBr_2 im Molverhältnis 2 : 1 entsteht ein Gemisch

aus TlHgBr_3 und Tl_4HgBr_6 ; da Pulveraufnahmen lediglich Reflexe dieser beiden Verbindungen zeigten, kann die Reaktion in diesem Falle folgendermaßen formuliert werden:



Da nach den bisher beschriebenen Darstellungsmethoden keine neuen Phasen im System $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ erhalten werden konnten, wurde versucht, unter hydrothermalen Bedingungen weitere Thallium(I)-bromomercurate(II) zu gewinnen. Unter solchen Bedingungen war es bereits gelungen, im System $\text{TlCl}/\text{TlCl}_3$ verschiedene Verbindungen herzustellen (57). Bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C wurden Suspensionen von TlBr und HgBr_2 in verschiedenen Flüssigkeiten und in variierenden Verhältnissen in Glasampullen im Autoklaven erhitzt. Unabhängig vom $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ -Verhältnis und von der jeweiligen Versuchstemperatur wurden, sofern das gleiche Lösungsmittel verwendet wurde, stets die gleichen Endprodukte erhalten. Lediglich die Mengenverhältnisse der gewonnenen Substanzen waren vom stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsstoffe abhängig.

Bei Verwendung von Wasser als Flüssigkeit wurde die Bildung der Verbindungen TlHgBr_3 und Tl_4HgBr_6 beobachtet. Daneben war fast immer nicht umgesetztes TlBr vorhanden. TlHgBr_3 entsteht in Form von bis zu mehreren cm langen, weißen Nadeln, die einerseits dem nicht umgesetzten TlBr aufsitzen, andererseits auch an der gegenüberliegenden Wand der Ampulle entstehen. Außerdem bilden sich hier auch gelblichweiße, dünne, jedoch relativ große Blättchen von Tl_4HgBr_6 . Ebenso entstand Tl_4HgBr_6 in Form feinkristalliner Produkte; diese sind im Gegensatz zum bisher gewonnenen Thallium(I)-hexabromomercurat(II) gelb gefärbt.

Bei Verwendung von verdünnter und konzentrierter Bromwasser-

stoffsäure dagegen entstanden unabhängig von der Temperatur, dem Verhältnis der Ausgangsverbindungen und der Versuchsdauer keine Thalliumbromomercurate; das anfallende gelbe Produkt wurde als TlBr identifiziert. Wurde Acetonitril als Flüssigkeit verwendet, so entstand bei 120°C ebenfalls Tl_4HgBr_6 ; daneben wurde eine weitere Phase beobachtet, die jedoch nicht identifiziert werden konnte.

Auch bei Steigerung der Konzentration der Ausgangsverbindungen und bei Erhöhung der Temperatur auf 250°C wurden keine weiteren Thallium(I)-bromomercurate(II) erhalten.

4.3. Untersuchungen an weiteren Thallium(I)-halogenomercuraten(II)

Das dem TlHgBr_3 isomorphe TlHgCl_3 wurde von Huart durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen von TlCl und HgCl_2 im geschlossenen Rohr bei 200°C hergestellt (52). Außerdem wurde die Verbindung vom Autor durch Zusammengeben heißer, wässriger Lösungen von TlCl und HgCl_2 in stöchiometrischer Menge gewonnen. Hierbei kristallisiert TlHgCl_3 in weißen Nadeln aus. Die von Huart angegebenen Eigenschaften konnten bestätigt werden. Zur Darstellung wurden die bereits zur Darstellung des TlHgBr_3 beschriebenen Methoden angewandt.

Neben dem TlHgCl_3 wird in der Literatur ein weiteres Thallium(I)-chloromercurat(II) beschrieben. Das $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (52,56) ist ebenso wie das TlHgCl_3 aus stöchiometrischen Mengen von TlCl und HgCl_2 auf trockenem und nassem Wege zugänglich. Aus Lösung kristallisierte es in sehr feinen, durchsichtigen Blättchen aus. Pulveraufnahmen der Verbindung wurden von Huart tetragonal mit den

Gitterkonstanten $a = 12.00 \text{ \AA}$ und $c = 23.64 \text{ \AA}$ indiziert.

Die Verbindung $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ konnte nach der oben angeführten Darstellungsmethode im Temperaturgefälle bei 180°C rein erhalten werden. Umkristallisieren in Wasser führte zu durchsichtigen bis weißen Blättchen, die für Einkristallaufnahmen geeignet waren.

Auf Guinieraufnahmen der Verbindung zeigte sich im wesentlichen Übereinstimmung mit den von Huart angegebenen Reflexen; jedoch dürfte das von Huart beschriebene Produkt mit geringen Mengen TlHgCl_3 verunreinigt sein, da gerade die stärksten der beim TlHgCl_3 beobachteten Reflexe beim $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ von Huart ebenfalls auftreten. Diese Glanzwinkel wurden auf Pulveraufnahmen des im Temperaturgefälle gewonnenen Produkts nicht beobachtet. Die Indizierung der Guinieraufnahme des so erhaltenen $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ führte zu einer kleineren tetragonalen Zelle ($a = 8.48 \text{ \AA}$, $c = 23.70 \text{ \AA}$).

Versuche, eine dem Tl_4HgBr_6 analoge Verbindung Tl_4HgCl_6 zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Unter den bereits zur Darstellung von Tl_4HgBr_6 angewandten Versuchsbedingungen, wobei TlCl und HgCl_2 in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurden, entstanden in der Regel durch TlCl verunreinigtes $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ bzw. Gemische wechselnder Zusammensetzung aus TlHgCl_3 , $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, TlCl und HgCl_2 .

Ebenso wie im System $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ konnten auch im System $\text{TlCl}/\text{HgCl}_2$ trotz Anwendung verschiedener Präparationstechniken und bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen keine weiteren Thallium(I)-chloromercurate(II) erhalten werden. Darstellungsversuche im geschlossenen Rohr, wobei TlCl und HgCl_2 in wechselnden stöchiometrischen Verhältnissen von $0.5 : 1$ bis $4 : 1$ eingesetzt wurden, führten nur zu Gemischen aus wechselnden Anteilen an TlHgCl_3 , $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ und TlCl .

Unter hydrothermalen Bedingungen wurde sowohl in Wasser als

auch in verdünnter HCl die Entstehung der Verbindungen TlHgCl_3 und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ beobachtet. In verdünnter HCl scheint die Bildung des kationenreichen Halogenomercurats bevorzugt vor sich zu gehen. Pulveraufnahmen der so erhaltenen Produkte lieferten Hinweise, daß ein weiteres, bisher nicht identifiziertes Thalliumchloromercurat durch Anwendung dieser Präparationstechnik erhalten werden kann.

Durch Umsetzung von TlBr und HgCl_2 im Molverhältnis 4 : 1 im geschlossenen Rohr bei 160°C konnte die Verbindung $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ erhalten werden. Die Umsetzung war vollständig erfolgt, wenn die gelbe Farbe des TlBr in die weiße Färbung der neuen Verbindung übergegangen war. Dabei fiel auf, daß die äußerliche Kristallform des eingesetzten TlBr vollständig erhalten blieb. Anhand von Pulveraufnahmen wurde festgestellt, daß keine Verunreinigungen durch Ausgangsverbindungen oder andere Thalliumhalogenomercurate vorhanden waren. Die Guinieraufnahme ließ deutlich erkennen, daß die Verbindung mit dem bereits beschriebenen Tl_4HgBr_6 isomorph ist. Die Indizierung des Pulverdiagramms führte zu einer tetragonalen Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 8.896 \text{ \AA}$ und $c = 8.735 \text{ \AA}$. Die Umsetzung von TlCl mit HgBr_2 im Verhältnis 4 : 1 dagegen führte unter denselben Versuchsbedingungen zu einem völlig abweichenden Produkt mit einem sehr linienreichen Pulverdiagramm.

Tl_4HgJ_6 wurde von Huat und Durif teils durch direkte Synthese aus Thallium(I)-jodid und Quecksilber(II)-jodid, teils durch Fällung aus einer wässrigen Lösung von Tl_2SO_4 mit K_2HgJ_4 dargestellt. Anhand von Weißbergaufnahmen zeigten die Autoren, daß die Verbindung tetragonal ($a = 9.45 \text{ \AA}$, $c = 9.27 \text{ \AA}$, $Z = 2$) in der Raumgruppe $P4_2bc$ oder $P4/mnc$ kristallisiert (54). Nach den Angaben von Huat und Durif existiert im System TlJ/HgJ_2 keine weitere Verbindung; die von Gallais (55) beschriebene Verbindung " Tl_2HgJ_4 " wurde als

Tl_4HgJ_6 identifiziert (54).

Rot gefärbtes Tl_4HgJ_6 konnte nach der Darstellungsmethode im Temperaturgefälle bei 200 °C erhalten werden. Versuche, weitere Thallium(I)-jodomercurate auf diesem Wege darzustellen, hatten keinen Erfolg. Unter hydrothermalen Bedingungen wurde sowohl in Wasser als auch in verdünnter Jodwasserstoffsäure die Bildung von Tl_4HgJ_6 beobachtet. Bei einem TlJ/HgJ_2 -Verhältnis von 4 : 1 entstand die reine Verbindung; bei Verringerung des TlJ -Anteils wurde neben Tl_4HgJ_6 rotes HgJ_2 erhalten.

Während bei der Darstellung im geschlossenen Rohr durchwegs rotes Tl_4HgJ_6 entstand, wurde bei der Hydrothermalsynthese je nach Versuchsbedingungen die Bildung von rotem oder gelbem Tl_4HgJ_6 , bzw. von Gemischen zwischen beiden beobachtet. Beide Phasen zeigten identische Pulverdiagramme.

5. Strukturbestimmung am Tl_4HgBr_6

5.1. Elementarzelle und Raumgruppe

Die Abmessungen der Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 wurden von Huart und Durif (53) mit $a = 8.965 \text{ \AA}$ und $c = 8.783 \text{ \AA}$ angegeben. Eine Indizierung der Guinieraufnahme des nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Tl_4HgBr_6 bestätigte diese Werte im wesentlichen. Die Ausgleichsrechnung für die tetragonale Zelle führte nach 5 Verfeinerungszyklen zu folgenden Gitterkonstanten:

$$a = b = 8.978 \text{ \AA} \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c = 8.812 \text{ \AA} \pm 0.003 \text{ \AA}$$

Somit berechnet sich (bei Annahme von 2 Formeleinheiten Tl_4HgBr_6 pro Elementarzelle) eine Röntgendichte von 7.10 g/cm^3 . Diese Annahme wurde durch Bestimmung der pyknometrischen Dichte des Tl_4HgBr_6 bestätigt, für die ein Wert von etwa 7.4 g/cm^3 gefunden wurde.

Anhand von Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen der blättchenförmigen Kristalle des Tl_4HgBr_6 konnte gezeigt werden, daß die $[100]$ -Richtung den begrenzenden Seiten des quadratischen Blättchens entspricht; die $[001]$ -Richtung verläuft somit senkrecht zur Blättchenfläche.

Außerdem wurden Precessionaufnahmen angefertigt; zusammen mit den Weissenbergaufnahmen gestatteten sie die Feststellung, daß die Laue-Gruppe $4/\text{mmm}$ vorliegt. Die Projektionsrichtungen $[100]$ und $[010]$ lieferten die Projektionssymmetrie 2mm , bei Projektionsrichtung $[001]$ entstand die Projektionssymmetrie 4mm .

Die Auswertung der Weissenbergaufnahmen nach der graphischen Methode von Buerger (58) sowie der Precessionaufnahmen ergab folgende Auslöschungsbedingungen:

Ok ℓ :	k +	= 2n
hO ℓ :	h +	= 2n
OO ℓ :		= 2n
OkO:	k =	2n
hOO:	h =	2n
hh ℓ :		= 2n

Diese Auslöschungsbedingungen sind für die Raumgruppen $P 4/m2_1/n2/c$ = D_{4h}^6 und $P 4nc$ = C_{4v}^6 charakteristisch. Die Angaben von Huart und Durif (53) wurden somit im wesentlichen bestätigt. Die von den Autoren neben $4/mnc$ vorgeschlagene Raumgruppe $P4_2bc$ liegt dagegen nicht vor.

5.2. Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten

Zur Strukturbestimmung wurde ein quadratisches Kristallblättchen von 0.07 mm Seitenlänge und einer Dicke von 0.0025 mm verwendet. Infolge dieser blättchenförmigen Form bei sehr geringer Dicke konnten die Kristalle des Tl_4HgBr_6 nur parallel zur Blättchenfläche aufgeklebt werden. Versuche, die Kristalle so aufzukleben, daß eine Drehung um die $[001]$ -Richtung erfolgen konnte, scheiterten an der leichten Zerbrechlichkeit und der geringen Dicke der Einkristalle. Deshalb konnten lediglich Weissenbergaufnahmen bei Drehung um die $[100]$ -Richtung angefertigt werden. Es war bereits zu diesem Zeitpunkt erkennbar, daß, infolge der ungünstigen geometrischen Form der Kristalle, je nach Stellung des Einkristalls mit einem unterschiedlichen Absorptionsverhalten zu rechnen war. Aus diesem Grund war zu erwarten, daß die erhaltenen Intensitäten verfälscht waren. Da jedoch wegen der hohen Symmetrie trotz dieser Nachteile Aussichten bestanden, die Struktur zu bestimmen, wurde zunächst

auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Zur Strukturbestimmung wurden die nach der multiplen Film-
methode visuell geschätzten Intensitäten von 196 Reflexen der
Weissenbergaufnahmen Okl - 5kl herangezogen. Auf eine Angleichung
der einzelnen Schichtlinien über Precessionaufnahmen wurde ver-
zichtet, da auch auf diesen die Reflexe innerhalb der einzelnen
Schichten infolge unterschiedlicher Absorption nicht exakt in ihren
Intensitäten vergleichbar sind.

Aus den geschätzten Intensitäten wurden die F^2 -Werte nach den
üblichen Verfahren bestimmt; anschließend wurde eine dreidimensio-
nale Pattersonsynthese gerechnet. Außer am Nullpunkt trat eine Viel-
zahl von Maxima auf, die als interatomare Vektoren zwischen den
Atomen des Quecksilbers, Thalliums und Broms gedeutet werden konn-
ten. Es wurde deshalb versucht, mit Hilfe geometrischer Überlegun-
gen, d. h. mit Kenntnis von Strukturprinzipien bei bekannten
Quecksilber(II)-halogeniden und Halogenomercuraten(II), zu einer
Deutung der Pattersonsynthese zu gelangen. Grundlegend war dabei
einerseits die Tatsache, daß verschieden lange Quecksilber-Brom-
-Abstände erwartet werden konnten, andererseits aber die Annahme,
daß, bei einer oktaedrischen Koordination am Quecksilber, im
 Tl_4HgBr_6 isolierte $HgBr_6$ -Oktaeder auftreten dürften.

Da mit den in der Pattersonsynthese gefundenen Vektoren die
Annahme eines in c-Richtung gestauchten $HgBr_6$ -Oktaeders ähnlich
wie im festen $HgBr_2$ vereinbar war, wurde in der Raumgruppe $P4/mnc$
ein Modell entwickelt, bei dem ein Quecksilberatom in den Zellen-
ursprung und damit ins Symmetriezentrum zu liegen kommt. Das zwei-
te Quecksilberatom war somit im Zentrum der Elementarzelle anzu-
nehmen: der zugehörige Vektor mit den Koordinaten $u = 1/2$, $v = 1/2$,
 $w = 1/2$ ist in der Pattersonsynthese deutlich erkennbar.

Die Vektoren mit den Koordinaten $u = 0$, $v = 0$, $w = \pm 0.3$ konnten somit den beiden näher am Quecksilber auf der c-Achse liegenden Bromatomen, die Vektoren mit den Koordinaten $u = 0.125$, $v = 0.338$, $w = 0$ den in der von a und b aufgespannten Ebene liegenden, vom zentralen Quecksilberatom weiter entfernten Bromatomen zugeordnet werden.

Die spezielle Punktlage 2(a) ist somit mit Quecksilber, die speziellen Punktlagen 4(c) und 8(h) sind durch Brom besetzt.

Da in der Raumgruppe $P4/mnc$ allein drei spezielle achtzählige Punktlagen vorhanden sind, ergeben sich mehrere Möglichkeiten, die noch nicht berücksichtigten acht Thalliumatome pro Elementarzelle in die Struktur einzubauen. Chemisch sinnvoll erschien jedoch lediglich die Besetzung der Punktlage 8(g). Auch aufgrund der Pattersonsynthese war nur diese Entscheidung möglich, da die dem Thallium zuzuordnenden Vektoren einer Besetzung der Punktlage 8(g) mit x , $1/2 + x$, $1/4$ entsprachen.

Die Richtigkeit dieses Modells wurde durch mehrere Fourier-synthesen bestätigt; nachdem die richtige Skalierung der einzelnen Schichten erfolgt war, ergab sich ein R-Wert von 0.257. Eine Verfeinerung aller so erhaltenen Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach 12 Iterationen einen R-Wert von 0.154. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren erbrachte einen Zuverlässigkeitswert von $R = 0.141$.

Infolge der großen Elektronenzahl ist mit dem Auftreten erheblicher Absorptionseffekte zu rechnen; dies zeigt sich am Vorliegen hoher positiver Temperaturfaktoren, wie sie bei der Verfeinerung der Atomparameter erhalten wurden.

Da sich bei der Verfeinerung der Struktur nach dem Least-Squares-Verfahren noch relativ starke Divergenzen bei den einzelnen Parametern zeigten, wurde versucht, ob die Verfeinerung bei

azentrischer Aufstellung der Struktur in der Raumgruppe $P4nc$ zu besseren Ergebnissen führte. Es zeigte sich jedoch, daß auf diese Weise keine befriedigenden Resultate erzielt werden können.

Hinweise für das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Struktur beim Tl_4HgBr_6 wurden auch durch IR- und Ramanspektroskopische Untersuchungen erhalten. Wie für eine zentrosymmetrische Struktur zu erwarten, traten in Raman- und IR-Spektrum keine koinzidierenden Banden auf.

Um sicherzustellen, daß außer den gefundenen starken Reflexen im theoretisch berechneten Modell keine weiteren Reflexe mit einer hohen Intensität auftreten, wurde eine Strukturfaktorrechnung mit allen aufgrund der Auslöschungsbedingungen erlaubten Reflexen im Theta-Bereich von $hkl = 100$ bis $hkl = 566$ durchgeführt. Die Intensitäten der beim visuellen Abschätzen nicht gefundenen Reflexe wurden mit dem halben Wert der auf der zugehörigen Schicht beobachteten Minimalintensität berücksichtigt. Anschließend wurden die F^2 -Werte berechnet und in die Strukturfaktorrechnung eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, daß die Strukturfaktoren von berechneten und geschätzten Reflexen in allen Fällen vergleichbar waren. Die Verfeinerung lieferte bei Verwendung aller theoretisch möglichen Reflexe unter Zugrundelegung isotroper Temperaturfaktoren einen Zuverlässigkeitswert von $R = 0.180$.

5.3. Absorptionskorrektur

5.3.1. Korrektur auf empirischer Grundlage

Da die geschätzten Intensitäten infolge der ungünstigen Kristallform durch Absorption relativ stark verfälscht waren, wurde

versucht, eine Absorptionskorrektur durchzuführen. Auf diese Weise sollten bessere Zuverlässigkeitswerte erreicht werden.

Rein empirisch wurden auf Darstellungen des reziproken Gitters in der $Ok\ell$ - und in der $1k\ell$ -Ebene zwei unterschiedliche Bereiche festgestellt: Beim Vergleich der experimentell erhaltenen Strukturfaktoren FO der einzelnen Reflexe mit den theoretisch errechneten Strukturfaktoren FC ergab sich, daß die Strukturfaktoren der Reflexe im Bereich $\ell > k$ im Durchschnitt zu klein, im Bereich $\ell < k$ aber im Durchschnitt zu groß waren. Deshalb wurde ein Korrekturfaktor K eingeführt:

$$K = 1 + p (\cos 2\alpha)$$

wobei $\alpha = \arctg(\ell/k)$

und p = Konstante, die etwa der durchschnittlichen Abweichung des FO -Wertes vom theoretischen Wert, gemessen auf den Achsen, entsprach (im vorliegenden Falle 25 %).

Für Reflexe $Ok0$ ergab sich somit ein Korrekturfaktor von $K = 1.25$, für Reflexe 00ℓ ein solcher von $K = 0.75$. Reflexe Okk wurden nicht korrigiert. Die übrigen Reflexe paßten sich in das Absorptionsgefälle von $Ok0$ nach 00ℓ ein. Mit den Reflexen höherer Schichten wurde in derselben Weise verfahren.

Diese Korrekturoperation wurde in die Strukturfaktorrechnung eingebaut. Ausgehend von den ohne Absorptionskorrektur erhaltenen Parametern wurde bei der Verfeinerung in 10 Iterationen ein R -Wert von 0.121 erreicht. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren erbrachte eine weitere Verbesserung auf $R = 0.116$.

5.3.2. Korrektur auf Grundlage des Strahlenweges

Um den Wert der auf diese Weise empirisch erhaltenen Absorptionskorrektur zu untermauern, wurde versucht, auf geometrischem Wege unter Berücksichtigung des Strahlenganges im Kristall zu Aussagen über das Absorptionsverhalten zu gelangen.

Bei der Berechnung der Absorptionsfaktoren wurde davon ausgegangen, daß der Röntgenstrahl bei Reflexion an verschiedenen Netzebenen einen unterschiedlich langen Weg im Kristall zurücklegt. Der Absorptionsfaktor A , der zur Berechnung der bei Austritt aus der Materie erhaltenen Intensität I_0 aus der Einfallintensität I_c gemäß

$$I_0 = I_c \cdot A$$

dient, errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$A = \sum_m e^{-\mu \cdot L_m}$$

Hierbei ist μ der jeweilige lineare Absorptionskoeffizient (59) und L der vom Röntgenstrahl zurückgelegte Weg. Durch m wird die Zahl der für die Rechnung benutzten Stützpunkte angegeben.

Die Massenschwächungskoeffizienten für Thallium, Quecksilber und Brom wurden den Internationalen Tabellen (59) entnommen. Mit Hilfe der experimentell bestimmten pyknometrischen Dichte konnte der lineare Absorptionskoeffizient des Tl_4HgBr_6 bestimmt werden.

Es zeigt sich, daß die Intensität I und damit F^2 um so stärker verringert werden, je länger der Weg des Röntgenstrahls im Kristall ist. Diese Weglänge hängt jedoch stark von Form und Abmessungen des Kristalls ab. Um somit zu vergleichbaren Intensitäten zu gelangen, d.h. zu Intensitäten, die nicht durch die Kristallform modifiziert sind, muß die geschätzte Intensität I_0 eines Re-

flexes mit dem Faktor $1/A$ multipliziert werden. Aus Abbildung 2 wird der unterschiedlich lange Weg eines Röntgenstrahls in blättchenförmigen Kristallen der Form, wie sie im Ti_4HgBr_6 vorliegen, bei verschiedenen Reflexen $Ok\ell$ ersichtlich. Gedreht wurde um die $[100]$ -Richtung.

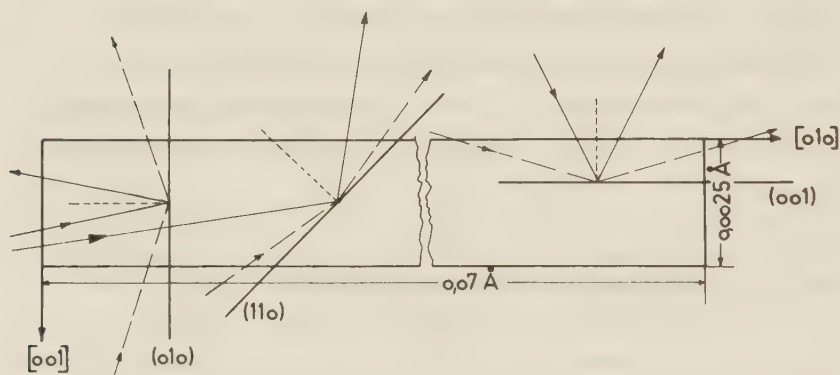


Abb. 2: Unterschiedliche Weglängen der Röntgenstrahlen in einem blättchenförmigen Kristall mit den Abmessungen $a = b = 0,07 \text{ mm}$, $c = 0,0025 \text{ mm}$ bei Drehung um eine zu $[100]$ parallele Achse bei verschiedenen Reflexen $Ok\ell$.

Die bei verschiedenen Reflexen auftretenden unterschiedlichen Weglängen können gemessen und zueinander in Beziehung gesetzt werden. Die unter Berücksichtigung der Kristallabmessungen und der jeweiligen Glanzwinkel anhand von 59 Stützpunkten nach der Formel

$$A = \sum_m e^{-\mu \cdot L_m}$$

für einige Reflexe $Ok\ell$ erhaltenen relativen Absorptionskoeffizienten A sind Tabelle 2 zu entnehmen. Für die Reflexe $Ok0$, Okk und 00ℓ

wurde ein mittlerer Absorptionsfaktor $\bar{A}$ errechnet. Bei der Berechnung des arithmetischen Mittels wurden die extrem abweichenden Werte wie A_{001} und A_{066} nicht berücksichtigt. Da der Absorptionsfaktor lediglich einen Relativwert darstellt, und um die Verknüpfung mit der Korrektur auf empirischer Grundlage herzustellen, wurden sämtliche $\bar{A}$ -Werte auf den Wert $\bar{A}'_{0kk} = 1$ bezogen. Weil bei der Absorptionskorrektur auf empirischer Grundlage die Struktur-faktoren F , bei der Korrektur über den Strahlenweg aber die Intensitäten und damit die F^2 -Werte korrigiert werden, wurden, um zu vergleichbaren Absorptionsfaktoren zu gelangen, die Quadratwurzeln der mittleren Absorptionsfaktoren $\bar{A}'$ gebildet. Die mittleren Absorptionsfaktoren $\bar{A}$, $\bar{A}'$ und $(\bar{A}')^{1/2}$ sowie die entsprechenden, auf empirischer Grundlage erhaltenen Korrekturfaktoren K sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Bei der Absorptionskorrektur auf empirischem Wege wurden alle Reflexe $hk\ell$ mit $k = \ell$ nicht korrigiert. Die Struktur-faktoren der Reflexe $0k0$ wurden als um 25 % zu stark ($K = 1.25$), diejenigen der Reflexe 00ℓ als um 25 % zu schwach ($K = 0.75$) gefunden. Die übrigen Reflexe paßten sich in etwa in dieses Absorptionsgefälle von $0k0$ nach 00ℓ ein. Dieses durch die Korrekturfunktion

$$K = 1 + p (\cos 2\mathcal{L})$$

$$\text{mit } \mathcal{L} = \arctg(\ell/k)$$

$$\text{und } p = 25 \%$$

ausgedrückte Verhalten wurde somit, wie ein Vergleich der Größenordnung der Werte von $(\bar{A}')^{1/2}$ und K zeigt, durch Überlegungen über den Strahlengang im Kristall im Prinzip bestätigt.

Die bisherige Absorptionskorrektur berücksichtigt jedoch noch nicht, daß auch in Richtung der Drehachse eine im Gegensatz zur

Tab. 2: Gegenüberstellung der für einige Reflexe Ok2 unter Berücksichtigung der Kristallabmessungen errechneten relativen Absorptionskoeffizienten A und der mittleren Absorptionsfaktoren $\bar{A}$, $\bar{A}'$ und $(\bar{A}')^{1/2}$ sowie der entsprechenden auf empirischer Grundlage erhaltenen Korrekturfaktoren K.

hkl	A	$\bar{A}$	$\bar{A}'$	$(\bar{A}')^{1/2}$	K
010	0.720				
020	0.720				
030	0.710	0.695	1.19	1.09	1.25
040	0.696				
060	0.683				
080	0.639				
011	0.631				
022	0.582				
033	0.538	0.583	1.00	1.00	1.00
044	0.492				
066	0.006				
088	0.674				
001	0.020				
002	0.163				
003	0.270	0.391	0.68	0.83	0.75
004	0.391				
006	0.521				
008	0.623				
031	0.696	0.696	1.19	1.09	1.13
013	0.092	0.092	0.16	0.40	0.88

Blättchennormalen [001] sehr große Ausdehnung des Kristalls vorliegt und daß somit auch bei einem Strahlengang parallel zu dieser Richtung starke Absorptionseffekte auftreten. Außerdem zeigte sich, daß die bisher verwendete Absorptionskorrektur gerade für Reflexe, die infolge hoher Absorption stark an Intensität verlieren, keine be-

friedigenden Korrekturwerte lieferte. Solche Reflexe sind beispielsweise 001, 013 oder 066, die mit einem sehr langen Strahlenweg im Kristall verknüpft sind.

Deshalb wurde versucht, auf andere Weise zu einer Absorptionskorrektur zu gelangen. Kern dieser Betrachtungen war wiederum der bei verschiedenen Reflexen $hk\ell$ unterschiedlich lange Strahlenweg im Kristall.

Wie geometrische Überlegungen zeigten, ist bei der vorliegenden Kristallform der Strahlenweg und damit die Absorption um so größer, je kleiner die Differenz zwischen dem Glanzwinkel ϑ eines Reflexes $hk\ell$ und dem Winkel φ der zugehörigen Netzebene gegen die (001)-Ebene ist. Zur Berechnung der Absorption ist in Anlehnung an die Berechnungsweise des Absorptionsfaktors über die Strahlenweglänge die Funktion

$$A_1 = e^{\sin(|\vartheta - \varphi|)}$$

geeignet. Andererseits ist die Absorption um so größer, je geringer die Neigung einer reflektierenden Ebene ($hk\ell$) gegen die (100)-Ebene ist, d.h. je kleiner der Winkel Ψ zwischen Ebene ($hk\ell$) und Ebene (100) ist. Dieses Verhalten wurde durch die Funktion

$$A_2 = e^{\sin \Psi}$$

wiedergegeben. Ψ errechnet sich gemäß

$$\Psi = \arctg(1/(h \cdot d)) \quad \text{mit } d = \sin \ell / k$$

Der endgültige Korrekturfaktor wurde als Produkt von A_1 und A_2 gebildet.

$$A = A_1 \cdot A_2 = e^{\sin(|\vartheta - \varphi|) + \sin \Psi}$$

Dieser Absorptionsfaktor erreicht demnach ein Maximum, wenn für einen Reflex $hk\ell$ der Strahlenweg im Kristall ein Minimum erreicht; er wird klein, wenn ein langer Strahlenweg zurückzulegen ist.

Für jeden Reflex hkl konnte somit näherungsweise, ausgehend von der theoretisch zu erwartenden Intensität I_c , die tatsächlich beobachtbare Intensität I_o berechnet werden:

$$I_o = I_c \cdot A = I_c \cdot e^{\sin(\vartheta - \varphi) + \sin\psi}$$

Umgekehrt ergibt sich die Idealintensität nach

$$I_c = I_o \cdot A^{-1} = I_o \cdot e^{-\sin(\vartheta - \varphi) - \sin\psi}$$

Da die Minimal- und Maximalwerte der Korrekturfunktionen A_1 und A_2 um so stärker voneinander abweichen sollten, je extremer das Verhältnis von Blättchendicke und Blättchenseitenlänge ist, wurde zusätzlich ein Faktor q eingeführt, welcher in Abhängigkeit von den Kristallabmessungen die Sinusfunktionen modifiziert:

$$\begin{aligned} A_1 &= e^{q \cdot \sin(\vartheta - \varphi)} \\ A_2 &= e^{q \cdot \sin\psi} \end{aligned}$$

Das Korrekturglied q wurde gemäß

$$q = -c/a + 1$$

bestimmt, wobei c die Blättchendicke und a die Blättchenseitenlänge symbolisieren. Für sehr dünne Blättchen erreicht q näherungsweise den Wert 1, für weniger dünne Blättchen werden kleinere Korrekturfaktoren erreicht. Im Falle $c = a$ schließlich wird mit $q = 0$ ein Absorptionskorrekturfaktor von $A = 1$ erreicht.

Der Gesamtabsorptionsfaktor A konnte somit für jeden Reflex hkl nach der Gleichung

$$A = A_1 \cdot A_2 = e^{(\sin(\vartheta - \varphi) + \sin\psi) \cdot q}$$

bestimmt werden.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde ein Rechenprogramm erstellt, mit dessen Hilfe bei blättchenförmigen Kristallen verschiedener Dicke für alle Reflexe hkl , ausgehend von den nach den üblichen

Methoden erhältlichen F^2 -Werten, korrigierte F^2 -Werte erhalten werden können.

Die unter Berücksichtigung dieser korrigierten F^2 -Werte durchgeführte Strukturfaktorrechnung erbrachte bei Zugrundelegung von 193 Reflexen einen Zuverlässigkeitswert von $R = 0.115$. Hierbei wurden isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren führte zu einer weiteren Verbesserung des R-Wertes auf 0.108. Unter Verwendung von nur 134 unabhängigen Reflexen und mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde ein Zuverlässigkeitswert von $R = 0.069$ erhalten.

5.3.3. Absorptionsfaktorberechnung mit Hilfe von Stützzellen

Nach Abschluß der Verfeinerungsarbeiten stand ab August 1972 ein weiteres umfangreiches Absorptionskorrekturprogramm (60) zur Verfügung ¹⁾. Grundlage dieses Rechenprogramms zur Intensitätskorrektur war wiederum der unterschiedlich lange Strahlengang im Kristall bei verschiedenen Reflexen hkl . Anhand von Stützzellen wurde zweidimensional im Kristallquerschnitt eine Absorptionsfaktorberechnung durchgeführt. Die so erhaltenen, korrigierten F^2 -Werte von 190 Reflexen wurden in die Strukturfaktorrechnung eingesetzt. Ausgehend von den bisher erhaltenen Parametern wurde bei der Verfeinerung nach dem Least-Squares-Verfahren in 7 Iterationen ein Zuverlässigkeitswert von $R = 0.094$ erreicht. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren erbrachte eine Verbesserung auf $R = 0.081$.

1) Für die Überlassung des vereinfachten, in FORTRAN USASI umgeschriebenen Rechenprogramms danke ich Fr. Stud.Ref. G. Beringer.

5.4. Parameter, Atomabstände und Winkel

Die unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur erhaltenen Parameter der einzelnen Atomlagen sowie die zugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren B_{ik} sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Tabelle 4 zeigt die wichtigsten in der Struktur vorhandenen Atomabstände.

Tab. 3: Koordinaten und Temperaturfaktoren in der Tl_4HgBr_6 -Struktur

Atom	Punkt- lage	Punkt- symmetrie	xyz	B_{ik}		
Hg	2(a)	4/m	0	0.0101(21)	0	0
			0		0.0101(21)	0
			0			0.0103(14)
Tl	8(g)	2	0.1478(6)	0.0091(9)	0.0011(6)	-0.0009(14)
			0.3522(6)		0.0091(9)	-0.0009(14)
			0.25			0.0139(6)
Br ₁	4(e)	4	0	0.0054(23)	0	0
			0		0.0054(23)	0
			0.2880(13)			0.0060(18)
Br ₂	8(h)	m	0.3178(11)	0.0087(17)	0.0004(16)	0
			0.1394(12)		0.0052(16)	0
			0			0.0125(15)

Tab. 4: Die wichtigsten Abstände in der Struktur des Tl_4HgBr_6

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å	Atom 1	Atom 2	Abstand in Å
Hg	Br ₁	2.54 (2x)	Tl	Br ₁	3.45 (2x)
Hg	Br ₂	3.11 (4x)	Tl	Br ₂	3.29 (2x)
Br ₁	Br ₁	3.73 (1x)	Tl	Br ₂	3.40 (2x)
Tl	Tl	3.75 (1x)	Tl	Br ₂	3.70 (2x)

Verschiedene Bindungs- und Polyederwinkel sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Numerierung der Bromatome in den $TlBr_8$ -Poly-

edern ist aus Abbildung 3 ersichtlich.

Tab. 5: Bindungs- und Polyederwinkel im Tl_4HgBr_6 (zur Numerierung der Bromatome in den TlBr_8 -Polyedern vgl. Abb. 3)

$$\text{Br}_1\text{-Hg-Br}_1 = 180^\circ$$

$$\text{Br}_2\text{-Hg-Br}_2 = 180^\circ$$

$$\text{Br}_1\text{-Hg-Br}_2 = 90^\circ$$

$$\text{Br}_2\text{-Hg-Br}_2 = 90^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{21} = \text{Br}_{12}\text{-Tl-Br}_{26} = 71.8^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{12} = 135.6^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{22} = \text{Br}_{12}\text{-Tl-Br}_{25} = 69.6^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{23} = \text{Br}_{12}\text{-Tl-Br}_{24} = 73.1^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{24} = \text{Br}_{12}\text{-Tl-Br}_{23} = 74.5^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{25} = \text{Br}_{12}\text{-Tl-Br}_{22} = 141.9^\circ$$

$$\text{Br}_{11}\text{-Tl-Br}_{26} = \text{Br}_{12}\text{-Tl-Br}_{21} = 131.8^\circ$$

$$\text{Br}_{21}\text{-Tl-Br}_{22} = \text{Br}_{25}\text{-Tl-Br}_{26} = 77.3^\circ$$

$$\text{Br}_{21}\text{-Tl-Br}_{26} = 124.1^\circ$$

$$\text{Br}_{21}\text{-Tl-Br}_{23} = \text{Br}_{24}\text{-Tl-Br}_{26} = 82.1^\circ$$

$$\text{Br}_{22}\text{-Tl-Br}_{25} = 108.8^\circ$$

$$\text{Br}_{21}\text{-Tl-Br}_{24} = \text{Br}_{23}\text{-Tl-Br}_{26} = 146.1^\circ$$

$$\text{Br}_{23}\text{-Tl-Br}_{24} = 84.8^\circ$$

$$\text{Br}_{21}\text{-Tl-Br}_{25} = \text{Br}_{22}\text{-Tl-Br}_{26} = 70.9^\circ$$

$$\text{Br}_{22}\text{-Tl-Br}_{23} = \text{Br}_{24}\text{-Tl-Br}_{25} = 141.4^\circ$$

$$\text{Br}_{22}\text{-Tl-Br}_{24} = \text{Br}_{23}\text{-Tl-Br}_{25} = 94.4^\circ$$

$$\text{Br}_{21}\text{-Br}_{23}\text{-Br}_{25} = \text{Br}_{22}\text{-Br}_{24}\text{-Br}_{26} = 50.5^\circ$$

$$\text{Br}_{23}\text{-Br}_{25}\text{-Br}_{21} = \text{Br}_{26}\text{-Br}_{22}\text{-Br}_{24} = 73.9^\circ$$

$$\text{Br}_{25}\text{-Br}_{21}\text{-Br}_{23} = \text{Br}_{24}\text{-Br}_{26}\text{-Br}_{22} = 55.6^\circ$$

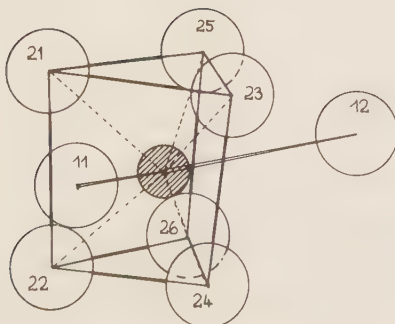


Abb. 3: Numerierung der Bromatome in den TlBr_8 -Koordinationspolyedern.

6. Diskussion der Struktur des Tl_4HgBr_6

6.1. Beschreibung der Struktur

Abbildung 4 zeigt die Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 mit Blickrichtung auf die (010)-Ebene. In Abbildung 5 ist eine Projektion des Elementarzelleninhalts längs $[001]$ dargestellt.

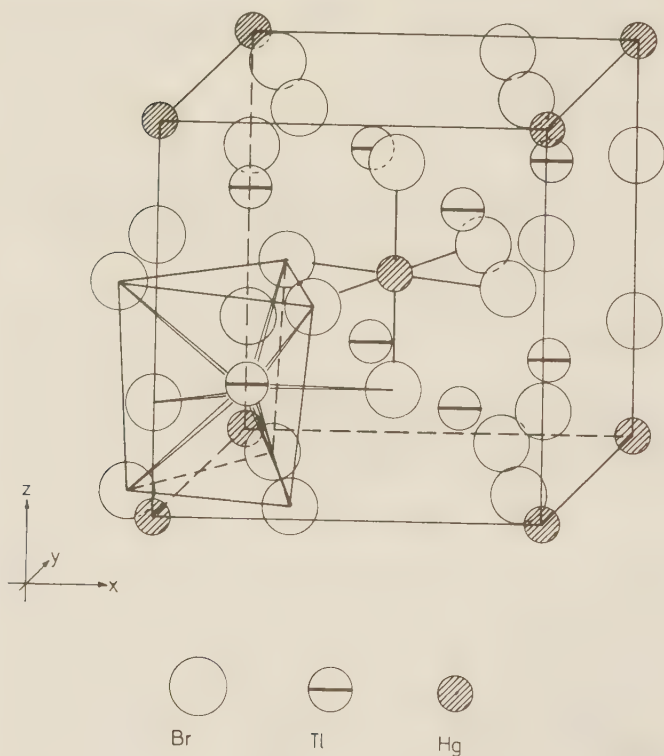


Abb. 4: Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 ; Blickrichtung auf die (010)-Ebene.

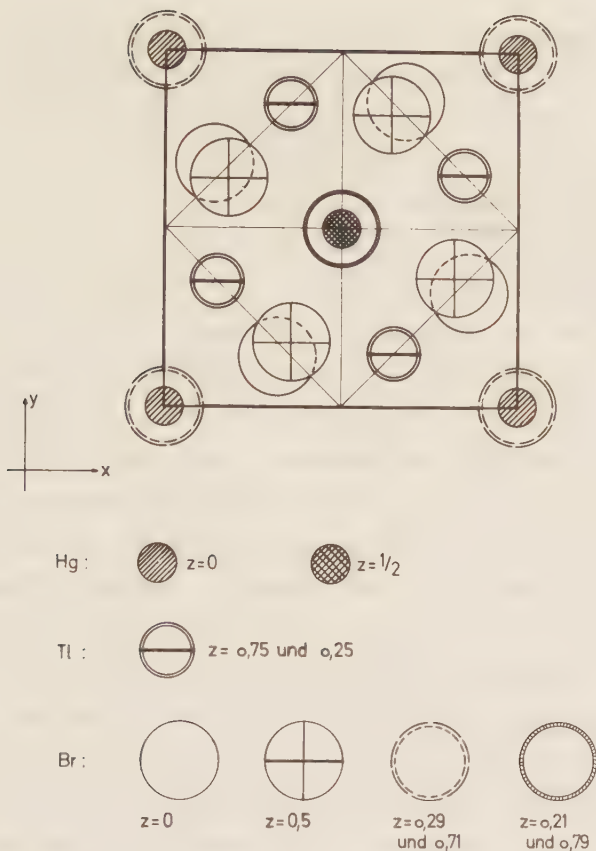


Abb. 5: Schematische Projektion des Elementarzelleninhalts des Tl_4HgBr_6 längs $[001]$.

Aus den Abbildungen 4 und 5 ist zu ersehen, daß die beiden in der Elementarzelle enthaltenen Quecksilberatome oktaedrisch von sechs Bromatomen koordiniert werden. Jedoch besitzen die das Quecksilber umgebenden Bromoktaeder keine ideale Symmetrie. Vielmehr liegen neben zwei kürzeren ($\text{Hg}-\text{Br} = 2,54 \text{ \AA}$) vier längere ($\text{Hg}-\text{Br} = 3,11 \text{ \AA}$) Quecksilber-Brom-Bindungen vor. Dies entspricht

bei Zugrundelegung der Hg-Br-Bindungslänge im HgBr_2 , einem Bindungsgrad von 0.905 für die kürzere und von 0.350 längere Hg-Br-Bindung. (72). Da die beiden kürzeren Abstände den beiden auf der c-Achse liegenden Bromatomen zuzuordnen sind, entstehen die in c-Richtung gestauchten Koordinationsoktaeder der Punktsymmetrie D_{4h} . Diese Oktaeder sind voneinander isoliert, d.h. sie sind nicht durch Brombrücken miteinander verknüpft.

Die auf der vierzähligen Achse übereinanderliegenden Bromatome haben voneinander einen Abstand von nur 3.73 Å; sie dokumentieren dadurch und durch ihren geringen Abstand zum Quecksilber ähnlich wie in vielen anderen Halogenomercuraten, daß dieser Quecksilber-Halogen-Bindung ein stark kovalenter Charakter zuzuschreiben ist.

Die acht Thalliumatome besetzen Lücken zwischen den HgBr_6 -Oktaedern. Sie besitzen acht Bromnachbarn mit Abständen zwischen 3.30 und 3.70 Å. Der mittlere Tl-Br-Abstand entspricht etwa dem Tl-Br-Abstand im Thalliumbromidgitter. In Abbildung 6 ist der Koordinationspolyeder aus Bromatomen zu erkennen, in dem sechs Bromatome ein verzerktes dreiseitiges Prisma bilden. Vor zwei der drei Prismenseiten liegen zusätzliche Bromatome, vor der dritten ein Thalliumatom im Abstand von 3.75 Å. Dieser Abstand ist somit noch größer als der doppelte Atomradius des metallischen Thalliums, so daß eine Wechselwirkung zwischen den Thalliumatomen kaum anzunehmen ist.

Die Verteilung der Thalliumatome sowie die Anordnung der HgBr_6 -Oktaeder ist aus den Abbildungen 4 und 5 ersichtlich. Es liegen somit parallel zur (001)-Ebene Schichten mit unterschiedlicher Besetzung vor, da ebene HgBr_4 -Schichten mit leicht gewellten Tl_4Br_2 -Schichten abwechseln. Die um die halbe Raumdiagonale verschobene HgBr_4 -Einheit ist gegenüber der im Ursprung gelegenen in Bezug auf

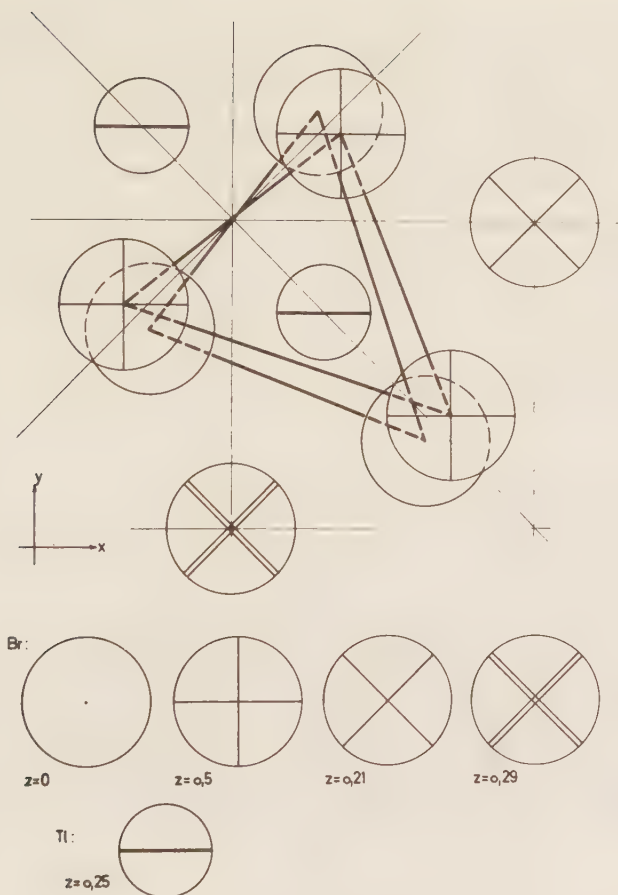


Abb. 6: Umgebung des Thalliums im Tl_4HgBr_6

die vierzählige Achse um 45° gedreht. Zwischen diesen Schichten der Zusammensetzung HgBr_4 sind Tl_4Br_2 -Schichten angeordnet. Während die Thalliumatome, die eine spezielle Punktlage der Punktsymmetrie 2 besetzen, exakt in einer Ebene liegen, ragen die von der linearen HgBr_2 -Gruppierung stammenden Bromatome knapp über diese Ebene hinaus.

Es entstehen entlang der c-Achse Stränge von HgBr_2 -Molekülen in der Anordnung $-\text{Br} \cdots \text{Br}-\text{Hg}-\text{Br} \cdots \text{Br}-$; der durch die Zellmitte verlaufende Strang ist gegenüber jenem im Ursprung um $c/2$ verschoben. Zwischen den HgBr_2 -Strängen verlaufen, ebenfalls in $[001]$ -Richtung, Doppelketten von verzerrt tetraedrischen TlBr_4 -Gruppierungen, die über alle Ecken so verknüpft sind, daß jedes Thalliumatom vier Bromnachbarn und jedes Bromatom vier Thalliumnachbarn besitzt. Eine solche Tl_4Br_4 -Kette ist in Abbildung 7 dargestellt.

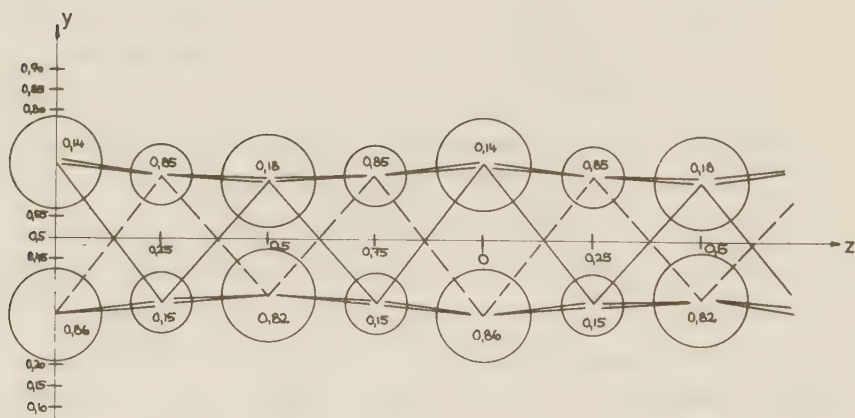


Abb. 7: Tl_4Br_4 -Kette im Tl_4HgBr_6 (Projektion längs $[100]$). Die großen Kreise symbolisieren die Bromatome, die kleinen Kreise die Thalliumatome; die zugehörigen x-Koordinaten sind jeweils angegeben.

Diese Anordnung von Tl_4Br_4 -Ketten in der Struktur kann auch als Stapelung von Brom- und Thalliumschichten in Richtung der c-Achse angesehen werden. Wie Abbildung 8 zeigt, bestehen die Schich-

ten in der Höhe $z = 0$ und $z = 1/2$ aus verzerrten Sechsecken von Bromatomen; in der Höhe $z = 1/4$ und $z = 3/4$ werden sie von verzerrten Sechsecken aus Thalliumatomen gebildet. In die Maschen dieser verzerrten, unzentrierten Hexagone (G-Netze) sind die HgBr_2 -Moleküle in Form eines I-Gitters derart eingelagert, daß die Quecksilberatome die Hälfte der Bromhexagone, die zugehörigen Bromatome aber sämtliche Thalliumhexagone zentrieren.

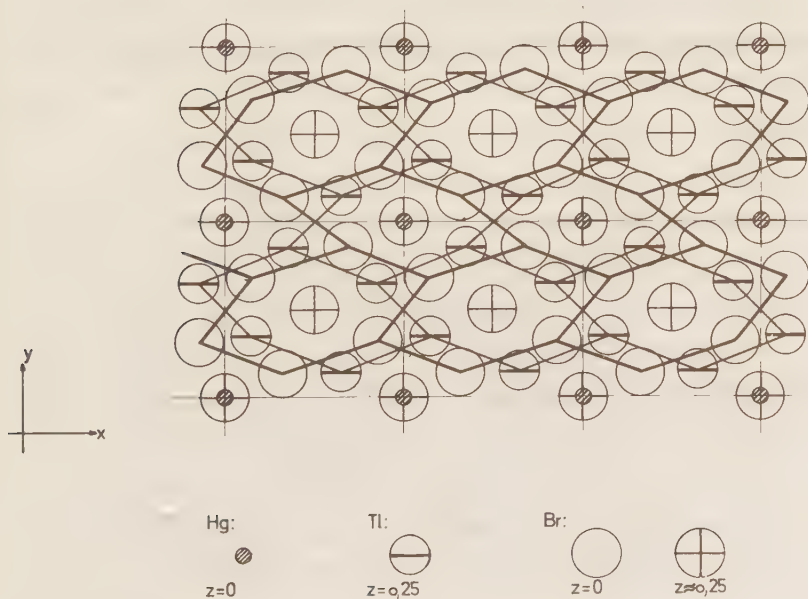


Abb. 8: Projektion zweier Sechsecknetze im Tl_4HgBr_6 längs $[001]$.
(Die Sechseckschichten wiederholen sich in $z = 1/2$ bzw. $z = 3/4$)

6.2. Ableitung der Struktur des Tl_4HgBr_6 von der TlBr -Struktur

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Struktur des Tl_4HgBr_6 als Einlagerung von linearen HgBr_2 -Molekülen in die Maschen von Netzen aus verzerrten Sechsecken aufgefaßt werden kann. Hierbei wurden die Schwerpunkte der Thallium- und Bromatome betrachtet, die in $[001]$ -Richtung Schichten in wechselnder Folge bilden.

Auch ein Gitter vom CsCl -Typ kann als Stapelung von Schichten in Richtung einer Achse angesehen werden. Abbildung 9 zeigt eine Projektion des TlBr -Gitters; die Positionen auf $z = 0$ sind von Bromidionen, die Positionen auf $z = 1/2$ von Thallium(I)-Ionen besetzt.

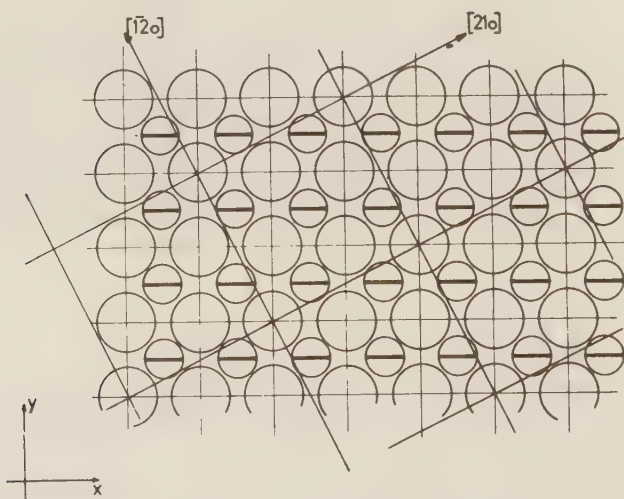


Abb. 9: Gitter des TlBr mit eingepaßter vergrößerter Zelle; die großen Kreise symbolisieren die Bromidionen ($z = 0$), die kleinen Kreise die Thallium(I)-Ionen ($z = 1/2$). Projektion längs z .

Es gilt:

$$t_{210} = t_{\overline{1}20} = a = 8.94 \text{ \AA}$$

$$\angle(t_{210}, t_{\overline{1}20}) = 90^\circ$$

$$2 \cdot t_{001} = c = 7.96 \text{ \AA}$$

Da diese Abmessungen in etwa den für das Th_4HgBr_6 gefundenen entsprechen (vgl. Tab. 6), lag die Vermutung nahe, daß die Th_4HgBr_6 -Struktur durch Einlagerung von HgBr_2 -Molekülen in das Thalliumbromidgitter zustande kommt. Gemäß

$$2 \cdot \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} + 1 \cdot \begin{vmatrix} 0 & \overline{1} \\ 2 & 0 \end{vmatrix} = 10$$

beträgt der Inhalt der neuen Zelle das Zehnfache des bisherigen Zellvolumens; in der neuen Zelle sind somit 10 ThBr -Moleküle enthalten.

Um von dieser 10 ThBr -Einheiten enthaltenden Zelle zur Elementarzelle des Th_4HgBr_6 , welche 2 Formeleinheiten enthält, zu gelangen, mußten einerseits die an den Kanten befindlichen Bromidionen durch HgBr_2 -Moleküle ersetzt werden; das Quecksilberatom kommt dabei in den Zellenursprung zu liegen. Andererseits konnten die beiden symmetrisch zum Zentrum der neuen Zelle übereinanderliegenden Thallium(I)-Ionen durch eine weitere HgBr_2 -Gruppierung ersetzt werden. Das Quecksilberatom kommt somit ins Zentrum der Elementarzelle zu liegen; die beiden zugehörigen Bromatome besetzen in etwa die bisherigen Thalliumgitterplätze. Der Einbau der HgBr_2 -Moleküle anstelle von Bromid- bzw. Thallium(I)-Ionen ist aus Abbildung 10 ersichtlich.

Auf diese Weise wird jeweils ein Fünftel der Thallium(I)-Ionen sowie ein Fünftel der Bromidionen im ThBr -Gitter durch die Gruppierung HgBr_2 in regelmäßiger Weise ersetzt. Dies kann rein formal folgendermaßen formuliert werden:



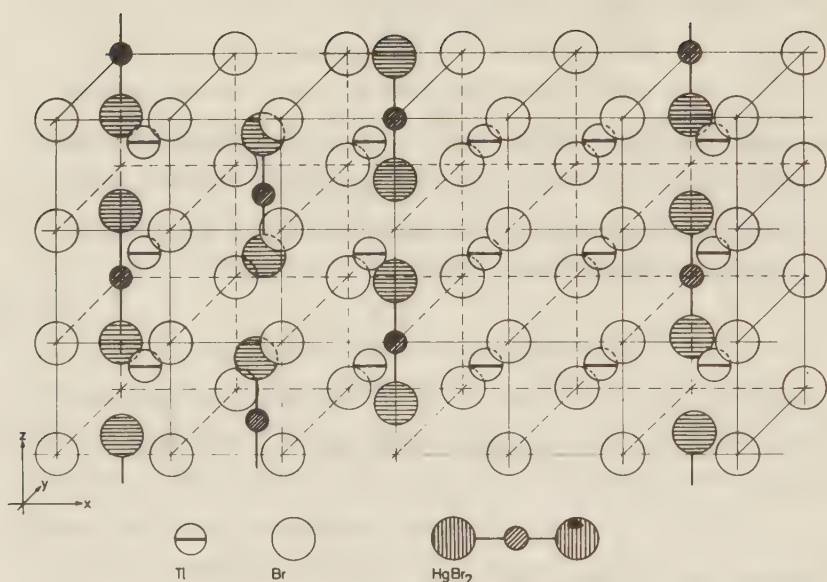


Abb. 10: Ersatz von Br^- - bzw. Tl^+ -Ionen durch HgBr_2 -Moleküle im Thalliumbromidgitter.

Da die HgBr_2 -Moleküle so ins Thalliumbromidgitter eingelagert werden, daß die Br-Hg-Br -Achse parallel zur c -Richtung verläuft, wird das TlBr -Gitter in dieser Richtung aufgeweitet. Nachdem der im Falle des Quecksilber(II) kleinstmögliche Br-Br -Abstand zwischen 3.52 Å und 3.65 Å liegen sollte (61), ist, bei Zugrundelegung eines Hg-Br -Abstandes von 2.48 Å, eine Aufweitung von ursprünglich 7.96 Å auf mindestens 8.48 Å zu erwarten. Die tatsächlich gefundene Aufweitung beträgt 8.81 Å. Eine Zusammenstellung der charakteristischen Größen der betrachteten Elementarzellen gibt Tabelle 6.

Tab. 6: Zusammenstellung verschiedener Charakteristika der für die Ableitung der Tl_4HgBr_6 -Struktur verwendeten Zellen

Elementarzelle des TlBr	vergrößerte Zelle (10 TlBr)	theoretisch zu erwartende Zelle (bei Mindestaufweitung in c-Richtung)	Elementarzelle des Tl_4HgBr_6
$a = 3.98 \text{ \AA}$	$t_{210} = a' = 8.94 \text{ \AA}$	$a' = 8.94 \text{ \AA}$	$a' = 8.98 \text{ \AA}$
$b = 3.98 \text{ \AA}$	$t_{\overline{1}20} = b' = 8.94 \text{ \AA}$	$b' = 8.94 \text{ \AA}$	$b' = 8.98 \text{ \AA}$
$c = 3.98 \text{ \AA}$	$2 \cdot t_{001} = c' = 7.96 \text{ \AA}$	$c' = 8.48 \text{ \AA}$	$c' = 8.81 \text{ \AA}$
$V = 63.4 \text{ \AA}^3$	$V = 634 \text{ \AA}^3$	$V = 680 \text{ \AA}^3$	$V = 710 \text{ \AA}^3$
$Z = 1$	$Z = 10$	$Z = 2$	$Z = 2$
kubisch	tetragonal	tetragonal	tetragonal
$c/a = 1$	$c/a = 0.89$	$c/a = 0.95$	$c/a = 0.98$

Durch den Einbau von HgBr_2 -Molekülen in das Thalliumbromidgitter entsteht eine elektrostatisch ungünstige Anordnung der Atome. Deshalb behalten die verbleibenden Tl^+ - und Br^- -Ionen nicht ihre ursprünglichen Gitterplätze bei. Die Verschiebung dieser Atome wird aus Abbildung 11 ersichtlich.

Im TlBr -Gitter ist jedes Thallium(I)-Ion von acht Bromidionen in Form eines Würfels umgeben. Gemäß Abbildung 10 und 11 werden zwei in Richtung der c-Achse übereinanderliegende Bromidionen durch eine HgBr_2 -Gruppe ersetzt. Dieser Verlust zweier Bromnachbarn in der Koordinationssphäre des Thalliums bewirkt, daß das Tl^+ -Ion infolge elektrostatischer Anziehung in den Schwerpunkt des von den verbleibenden sechs Bromidionen gebildeten Polyeders rückt; das Thallium ist nun in Form eines trigonalen Prismas von Bromidionen umgeben. Diese Verschiebung wird zusätzlich begünstigt durch die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Tl^+ -Ion und dem positiv

polarisierten Quecksilberatom, welches nun einen ehemaligen Bromgitterplatz besetzt.

Andererseits sind im Thalliumbromidgitter auch sämtliche Bromidionen von acht Tl^+ -Ionen in Form eines Würfels koordiniert. Wiederum werden jeweils zwei in Richtung der c-Achse übereinanderliegende Thallium(I)-Ionen durch ein HgBr_2 -Molekül ersetzt; in diesem Falle (vgl. Abb. 10) kommen die negativ polarisierten Bromatome des HgBr_2 in etwa auf die ehemaligen Thalliumgitterplätze zu liegen. Dieser Verlust zweier Thalliumionen in der Koordinationssphäre des Broms bewirkt eine Wanderung der Bromidionen zum Schwerpunkt des aus den verbleibenden sechs Thallium(I)-Ionen bestehenden Polyeders hin. Allerdings ist diese Verschiebung innerhalb der Bromschichten in der Höhe $z = 0$ stärker als in der Höhe $z = 1/2$. Die in der Höhe $z = 0$ befindlichen Bromidionen werden zusätzlich von den dort eingelagerten Quecksilberatomen beansprucht, die das Bestreben zeigen, eine annähernd oktaedrische Koordination zu erreichen. Die in der Höhe $z = 1/2$ befindlichen Bromidionen dagegen vervollständigen die Koordinationssphäre des im Zentrum der Zelle liegenden Quecksilberatoms; ihre Verschiebung in Richtung auf den Schwerpunkt der verbleibenden sechs Thalliumionen ist daher weniger ausgeprägt.

Auf diese Weise kommt die für das Tl_4HgBr_6 charakteristische Atomanordnung zustande: die Thalliumatome liegen in c-Richtung genau übereinander jeweils im Schwerpunkt eines verzerrten dreiseitigen Prismas aus Bromatomen; sie sind vom Quecksilberatom in der Punktlage 000 sowie vom Quecksilberatom in $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ gleich weit entfernt. Die Bromatome dagegen bilden eine in Richtung der c-Achse verlaufende, sehr gedehnte Zick-zack-Kette mit Br-Br-Br-Winkeln nahe 180° . Die in der Höhe $z = 0$ liegenden Bromatome

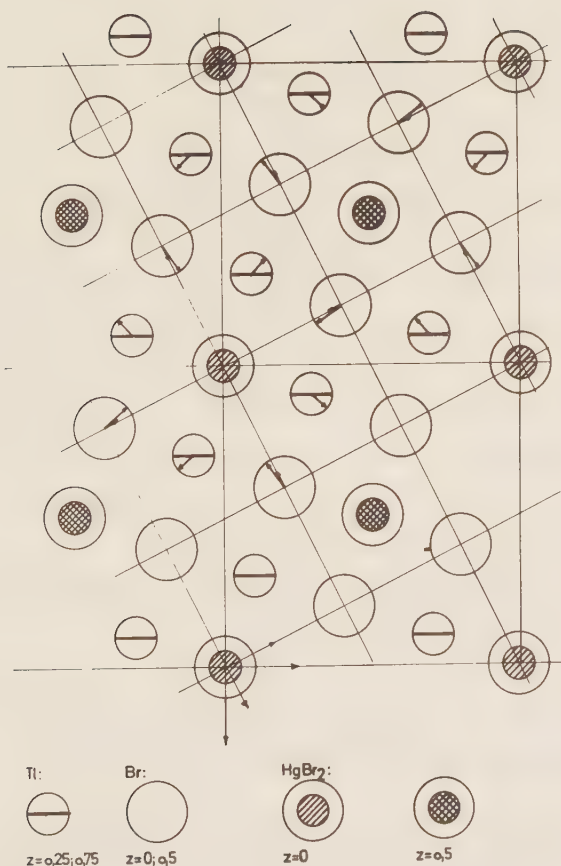


Abb. 11: Verzerrung des Thalliumbromidgitters beim Einbau von HgBr_2 -Molekülen anstelle von Br^- - bzw. Tl^+ -Ionen.

Die Pfeile lassen die Richtung der Verschiebung der Atome erkennen. Die Pfeilspitze gibt die Lage des jeweiligen Atoms nach der Verschiebung an. Die Wanderung der Bromatome in $z = 0$ wird durch die längeren Pfeile, die Wanderung der Bromatome in $z = 1/2$ durch die kürzeren Pfeile symbolisiert.

sind quadratisch um das im Elementarzellenursprung liegende Quecksilberatom angeordnet ($\text{Hg-Br-Abstand} = 3.11 \text{ \AA}$); die in der Höhe $z = 1/2$ gelegenen Bromatome bilden ebenfalls ein Quadrat um das im Zentrum der Zelle liegende Quecksilberatom ($\text{Hg-Br-Abstand} = 3.11 \text{ \AA}$). Zusammen mit den über und unter jedem Quecksilberatom auf der vierzähligen Achse befindlichen Bromnachbarn entstehen so die für Halogenomercurate typischen Koordinationsoktaeder.

Auch die achtfache Koordination des Thalliums durch Bromatome ist durch die Ableitung von der TlBr -Struktur erklärbar: Aus der ursprünglichen Achterkoordination des Thalliums im Thalliumbromidgitter entsteht durch Verlust zweier Bromatome eine sechsfache Koordination in Form eines trigonalen Prismas; da jedoch im Ursprung und im Zentrum der neuen Zelle gemäß Abbildung 10 und 11 jeweils ein HgBr_2 -Molekül mit Orientierung der Molekülachse parallel zur c-Richtung eingelagert wird, kommt vor zwei Seiten des Prismas ein weiteres Bromatom zu liegen, so daß das Thallium wiederum von acht Bromnachbarn umgeben ist.

6.3. Beziehungen zu anderen Strukturen mit MX_6 -Oktaedern

Ähnliche Koordinationsverhältnisse wie im Tl_4HgBr_6 finden sich beim K_4CdCl_6 -Typ, in dem mehrere Verbindungen (neben K_4CdCl_6 auch $(\text{NH}_4)_4\text{CdCl}_6$, K_4CdBr_6 , Rb_4CdCl_6 und Rb_4CdBr_6) kristallisieren (62,63). K_4CdCl_6 kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{c}$. Die 2 Formeleinheiten enthaltende Elementarzelle besitzt die Abmessungen $a = 8.55 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$.

Eine Übersicht über die Koordinationsverhältnisse im K_4CdCl_6 gibt Abbildung 12. In dieser Struktur sind die Kaliumionen in ähn-

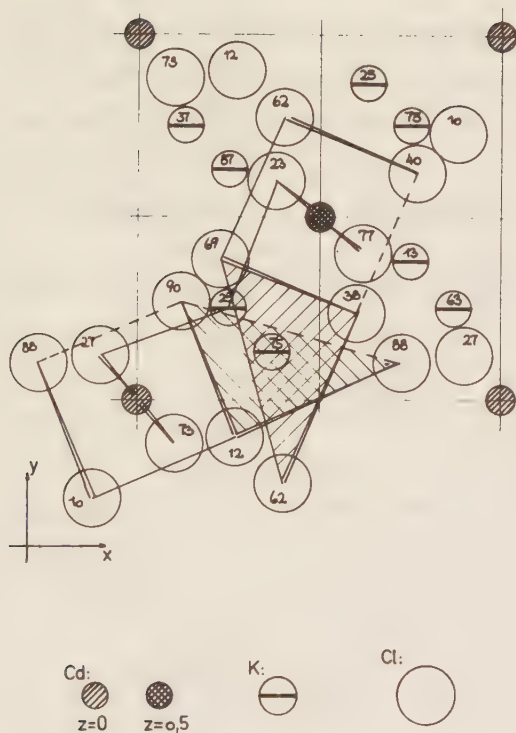


Abb. 12: Koordinationsverhältnisse im K_4CdCl_6 ; rhomboedrische Aufstellung, Projektion längs $[001]$.

licher Weise von acht Halogenidnachbarn umgeben wie das Thallium im Tl_4HgBr_6 . Dreiecke aus Chloridionen liegen in Richtung der c -Achse über und unter den Kaliumionen. Vor nur zwei der drei Seiten dieses, allerdings sehr stark verzerrten, trigonalen Prismas liegt jeweils ein weiteres Chloridion etwa in Höhe des K^+ -Ions.

Die pseudokubische, rhomboedrische Elementarzelle des K_4CdCl_6 enthält zwei reguläre $CdCl_6$ -Oktaeder, die der 3-zähligen Symmetrie entsprechend geneigt sind. Die zwischen diese Oktaeder eingelager-

ten Kaliumionen sind, wie bereits beschrieben, von acht Halogen-nachbarn koordiniert. Die fast pseudokubische Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 dagegen gehört dem tetragonalen System an. Die gestauchten HgBr_6 -Oktaeder sind so orientiert, daß die Quadratfläche der Oktaeder senkrecht zur vierzähligen Achse aufgespannt ist; die beiden Oktaederspitzen weisen in Richtung dieser Achse.

Beide Strukturen kann man sich durch Verzerrung einer kubisch innenzentrierten Anordnung aus MX_6 -Oktaedern, zwischen die einwertige Kationen eingelagert sind, entstanden denken. Bei den HgX_6 -Oktaedern im Tl_4HgBr_6 wird ähnlich wie im HgBr_2 oder in vielen Halogenomercuraten eine 2 + 4 -Anordnung angestrebt; dadurch entstehen die HgBr_6 -Oktaeder der Punktsymmetrie D_{4h} . Bei den CdX_6 -Oktaedern dagegen steht die Ausbildung von gleich langen Cd-X-Bindungen im Vordergrund. So wird im Falle des Tl_4HgBr_6 die vierzählige Achse, im Falle des K_4CdCl_6 die dreizählige Achse beibehalten.

Eine solche Idealstruktur, von der beide Strukturtypen abgeleitet werden können, wäre der Bauverband $I + P'_2$. Das I-Gitter wird von den MX_6 -Oktaedern gebildet, während die einwertigen Kationen die Plätze des P'_2 -Gitters besetzen. Abbildung 13 zeigt eine Projektion dieser Idealstruktur längs der c-Achse.

Gemeinsamkeiten mit einer solchen Idealstruktur zeigt der Rb_3TlF_6 -Typ (64,66). Rb_3TlF_6 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4/mmm$ ($a = 6.51 \text{ \AA}$, $c = 9.34 \text{ \AA}$, $Z = 2$). Die regulären TlF_6 -Oktaeder sind ebenso wie in der postulierten Idealstruktur angeordnet (vgl. Abb. 13). Die einwertigen Kationen besetzen, der Stöchiometrie entsprechend, jedoch andere Plätze zwischen den MX_6 -Oktaedern.

Dagegen entspricht in der $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ -Struktur (64,66) die Anordnung der MX_6 -Oktaeder derjenigen im Tl_4HgBr_6 . $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ kri-

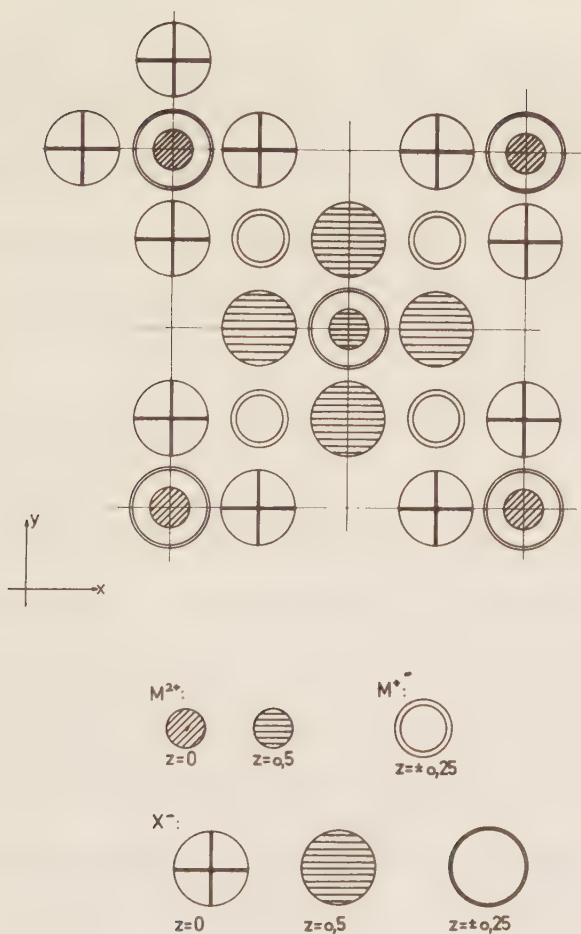


Abb. 13: Idealstruktur (I + P₂'), aus der die Strukturen des Tl₄HgBr₆ und des K₄CdCl₆ hergeleitet werden können; schematische Projektion längs [001].

stallisiert ebenso wie Tl₄HgBr₆ tetragonal in der Raumgruppe 4/mnc ($a = 6.49 \text{ \AA}$, $c = 9.45 \text{ \AA}$, $Z = 2$). Da in der Elementarzelle des (NH₄)₃ScF₆ aber nur sechs einwertige Kationen anstatt der acht Tl⁺-

-Ionen in der Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 enthalten sind, wird durch die Ammoniumionen eine andere Punktlage besetzt als durch die Thalliumionen. Wiederum werden aber Plätze zwischen den MX_6 -Oktaedern besetzt.

Beide Strukturen zeigen Gemeinsamkeiten mit der K_2PtCl_6 -Struktur, bei der eine ähnliche Orientierung der MX_6 -Oktaeder vorliegt (64,65). Bei tetragonaler Aufstellung und durch Verdoppelung der Zahl der zwischen die MX_6 -Oktaeder eingelagerten Kationen gelangt man zu einer Struktur vom Typ des Tl_4HgBr_6 . Erhöhung der Zahl der eingelagerten Kationen um ein Drittel führt zur $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ -Struktur.

Im Gegensatz zu den bei den Verbindungen Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgJ_6 und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ (die beiden letzteren sind dem Tl_4HgBr_6 isomorph) auftretenden isolierten HgX_6 -Oktaedern sind die in anderen Halogenomercuraten(II) des Typs $\text{M}_n^{\text{I}}\text{HgX}_{n+2}$ auftretenden HgX_n -Polyeder miteinander auf mannigfache Weise über Halogenbrücken verknüpft. Auf die verschiedenen bekannten Strukturtypen wurde bereits im Literaturüberblick hingewiesen. Gemeinsam aber ist allen Halogenomercuraten(II) die Bevorzugung der oktaedrischen Koordination am Quecksilber. Dieses Verhalten wurde durch die Koordinationsverhältnisse, wie sie im Tl_4HgBr_6 gefunden wurden, bestätigt. Lediglich in wenigen Fällen, vor allem bei Vorliegen voluminöser Anionen, wird aus Gründen der Raumbeanspruchung die tetraedrische Koordination bevorzugt (24,25,28,29). Aber auch bei Jodomercuraten(II) kann, wie die Struktur der Verbindung Tl_4HgJ_6 zeigt, noch eine oktaedrische Koordination am Quecksilber beobachtet werden.

Die Koordinationsverhältnisse am Metallion M^+ dagegen sind bei verschiedenen $\text{M}_n^{\text{I}}\text{HgX}_{n+2}$ -Strukturen sehr unterschiedlich. Während in den Verbindungen CsHgCl_3 und NH_4HgCl_3 eine Zwölferkoordination am einwertigen Kation vorliegt, ist dieses in den Verbin-

dungen NaHgCl_3 , TlHgCl_3 und TlHgBr_3 von neun Halogenidnachbarn umgeben. Im Tl_4HgBr_6 wiederum ist das Thallium achtfach von Bromatomen koordiniert. Alle diese Metallionen der Oxydationsstufe +1 besetzen stets Plätze zwischen den HgX_6 -Oktaedern.

Zusammen mit dem beim Tl_4HgBr_6 gefundenen Strukturtyp sind somit die in Tabelle 7 angeführten Strukturtypen bei Halogenomercuraten(II) des Typs $\text{M}_n^{\text{I}}\text{HgX}_{n+2}$ bekannt.

Tab. 7: Strukturtypen bei Halogenomercuraten(II) der Zusammensetzung $\text{M}_n^{\text{I}}\text{HgX}_{n+2}$

Art der Hg-X-Verknüpfung	Zusammensetzung der Hg-X-Gerüste	Beispiele
isolierte Oktaeder	$[\text{HgX}_6]^{4-}_n$	Tl_4HgBr_6 Tl_4HgJ_6 $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$
Oktaederketten	$\frac{1}{\infty} [\text{HgX}_2\text{X}_{4/2}]^{2n}_n$	$\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Oktaederdoppelketten	$\frac{1}{\infty} [\text{HgXX}_{2/2}\text{X}_{3/3}]^{2n}_n$	NaHgCl_3 TlHgCl_3 TlHgBr_3
Oktaederschichten	$\frac{2}{\infty} [\text{HgX}_2\text{X}_{4/4}]^{2n}_n$	NH_4HgCl_3 RbHgCl_3
Raumnetzstrukturen	$\frac{3}{\infty} [\text{HgX}_{6/2}]^{2n}_n$	CsHgCl_3
Tetraederketten	$\frac{1}{\infty} [\text{HgX}_2\text{X}_{2/2}]^{2n}_n$	$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{KHgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
isolierte Tetraeder	$[\text{HgX}_4]^{2-}_n$	Ag_2HgJ_4 Cu_2HgJ_4

7. Weiterführende Untersuchungen an Halogenomercuraten(II)

7.1. Präparative Schlußfolgerungen

Mit der Bestimmung der Struktur des Tl_4HgBr_6 sind auch die Strukturen der isomorphen Verbindungen Tl_4HgJ_6 und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ aufgeklärt. Bei Zugrundelegung der beim Tl_4HgBr_6 gefundenen Parameter ergibt sich im Tl_4HgJ_6 ein kürzerer Hg-J-Abstand von 2.68 Å und ein längerer von 3.27 Å.

In Kapitel 6 wurde gezeigt, daß bei der Bildung der Verbindung Tl_4HgBr_6 die HgBr_2 -Moleküle ein Fünftel der Thallium(I)-Ionen sowie ein Fünftel der Bromidionen im TlBr -Gitter in regelmäßiger Weise ersetzen. Die Strukturen der isomorphen Verbindungen Tl_4HgJ_6 und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ sind demnach auf ähnliche Weise aus den Gittern des TlJ bzw. NH_4Br abzuleiten.

Diese Einlagerung von Quecksilber(II)-halogenidmolekülen HgX_2 in Gitter vom CsCl -Typ legte die Vermutung nahe, daß noch weitere Tl_4HgBr_6 -analoge Strukturen auf diese Weise entstehen. Daneben ist auch der Einbau von HgX_2 in ein Gitter vom CsCl -Typ in anderen stöchiometrischen Verhältnissen als beim Tl_4HgBr_6 denkbar. Es wurden die folgenden Einbaumöglichkeiten experimentell untersucht:

1. $4 \text{ TlY} + \text{HgX}_2 \longrightarrow \text{Tl}_4\text{HgX}_2\text{Y}_4$ (mit $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)
2. $4 \text{ MX} + \text{HgX}_2 \longrightarrow \text{M}_4\text{HgX}_6$ (mit $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)
3. $n \text{ TlX} + m \text{ HgX}_2 \longrightarrow \text{Tl}_n\text{Hg}_m\text{X}_{2m+n}$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

Versuche, eine Verbindung Tl_4HgCl_6 darzustellen, hatten keinen Erfolg. Verbindungen des Typs Tl_4HgX_6 scheinen daher nur im Falle der schweren Halogenatome Brom und Jod gebildet zu werden. Bei der Umsetzung von TlBr mit HgCl_2 im Verhältnis 4 : 1 im geschlossenen

Rohr dagegen wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ erhalten, die, wie das Pulverdiagramm erkennen ließ, dem Tl_4HgBr_6 isomorph ist. Da die äußere Kristallform des eingesetzten grobkörnigen TlBr bei Änderung der Farbe von hellgelb nach weiß exakt erhalten blieb, war anzunehmen, daß auch das HgCl_2 in ähnlicher Weise in den Gitterverband des TlBr eingelagert wird, wie dies beim Tl_4HgBr_6 beschrieben wurde. Dagegen scheint die Einlagerung von HgBr_2 in das Gitter des TlCl , aus Raumgründen verständlich, nicht möglich zu sein.

Huart und Durif, die Phasen der Zusammensetzung $\text{HgTl}_4\text{J}_{6-x}\text{Br}_x$ (mit $0 \leq x \leq 6$) untersuchten (53), stellten fest, daß keine definierten gemischten Verbindungen $\text{Tl}_4\text{Hg}(\text{Br},\text{J})_6$ existieren. Sie beobachteten bei steigendem Jodgehalt einen kontinuierlichen Übergang von der Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 zu derjenigen des Tl_4HgJ_6 .

Außerdem wurde versucht, einige weitere Verbindungen M_4HgX_6 , bei denen ebenfalls die Einlagerung von HgX_2 -Molekülen in ein Gitter vom CsCl -Typ angenommen wurde, darzustellen. Dabei wurden bei der Umsetzung von NH_4Br mit HgBr_2 im Verhältnis 4 : 1 bei 180° im Temperaturgefälle quadratische Blättchen eines Ammoniumbromomercurates erhalten; Pulveraufnahmen zeigten Übereinstimmung mit den von Huart (54) für das $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ angegebenen Netzebenenabständen. Versuche, weitere solche Verbindungen darzustellen, hatten jedoch keinen Erfolg. Verschiedene im CsCl -Gitter kristallisierende Halogenide wurden mit Quecksilber(II)-halogenid sowohl im geschlossenen Rohr bei verschiedenen Temperaturen und bei variierenden stöchiometrischen Verhältnissen als auch unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt. Wie Guinieraufnahmen der erhaltenen Produkte zeigten, wurden keine dem Tl_4HgBr_6 isomorphen Verbindungen erhalten.

Einen Vergleich der bei Verbindungen M_4HgX_6 bzw. $\text{M}_4\text{HgX}_2\text{Y}_4$ zu

erwartenden und der erhaltenen Zellenparameter gibt Tabelle 8. Die Abmessungen der berechneten Zellen wurden gemäß

$$a' = b' = (a^2 + (2a)^2)^{1/2}$$

$$c' = a' \cdot 0.98$$

bestimmt, wobei der Wert 0.98 dem beim Tl_4HgBr_6 gefundenen c/a -Verhältnis entspricht.

Tab. 8: Errechnete und gefundene Gitterkonstanten Tl_4HgBr_6 -analoger Verbindungen.

MX (CsCl-Gitter) a in Å	eingelagertes HgY_2	Zellabmessungen der berechneten $M_4HgY_2X_4$ -Zelle in Å	Gitterkonstanten der gefundenen $M_4HgY_2X_4$ -Zelle in Å
TlBr 3.95	$HgBr_2$	a = b = 8.94 c = 8.75	a = b = 8.98 c = 8.81
TlBr 3.95	$HgCl_2$	a = b = 8.94 c = 8.75	a = b = 8.90 c = 8.74
TlCl 3.83	$HgCl_2$	a = b = 8.58 c = 8.40	-
TlCl 3.83	$HgBr_2$	a = b = 8.58 c = 8.40	-
TlJ 4.20 (170 °C)	HgJ_2	a = b = 9.40 c = 9.30	a = b = 9.46 c = 9.27
NH_4Br 4.405	$HgBr_2$	a = b = 9.06 c = 8.88	a = b = 9.01 c = 8.66
NH_4Cl 3.487	$HgCl_2$	a = b = 8.65 c = 8.49	-
RbCl 3.74 (190 °C)	$HgCl_2$	a = b = 8.35 c = 8.19	-
CsCl 4.12	$HgCl_2$	a = b = 9.20 c = 9.01	-
CsBr 4.28	$HgBr_2$	a = b = 9.56 c = 9.38	-
CsJ 4.57	HgJ_2	a = b = 10.19 c = 10.02	-

Von den in Tabelle 8 angeführten Bromiden MX wurde lediglich beim TlBr und beim NH_4Br , nicht aber beim CsBr, eine Umsetzung mit HgBr_2 zu Verbindungen des Typs M_4HgX_6 beobachtet. Da der Ionenradius von Ammoniumionen und Thallium(I)-Ionen sehr ähnlich, derjenige der Cäsiumionen aber schon deutlich größer ist, erschien es denkbar, daß nicht nur das Vorliegen eines Gitters vom CsCl-Typ, sondern daß auch Kationenradien in der Größenordnung des Tl^+ Voraussetzungen zur Bildung Tl_4HgBr_6 -analoger Verbindungen aus Halogenid MX und HgX_2 sind.

Da neben den NH_4^+ -Ionen die Kationen K^+ , Rb^+ und Ag^+ im Ionenradius mit Tl^+ vergleichbar sind, wurde deshalb versucht, ausgehend von KBr, RbBr und AgBr, die entsprechenden Hexabromomercurate herzustellen. Jedoch wurden, wie anhand von Guinieraufnahmen festgestellt werden konnte, sowohl nach der Darstellungsmethode im Temperaturgefälle bei unterschiedlichen Bedingungen als auch nach dem Verfahren der Hydrothermalsynthese keine dem Tl_4HgBr_6 isomorphen Verbindungen erhalten (vgl. Tab. 24).

Da auch bei der Reaktion von CsBr mit HgBr_2 trotz Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen (vgl. Tab. 24) keine Tl_4HgBr_6 -analoge Verbindungen erhalten werden konnten, darf angenommen werden, daß Verbindungen vom Typ des Tl_4HgBr_6 nur dann durch Einlagerung von Quecksilberhalogenid in ein Gitter vom CsCl-Typ entstehen, wenn die Ionengröße der Kationen dieses Gitters in der Größenordnung der Thallium(I)-Ionen liegt. Da andererseits solche Verbindungen nur von Tl^+ - und NH_4^+ -Ionen gebildet werden, dürfte außerdem die Gestalt des Kations von Bedeutung sein.

Um zu untersuchen, ob neben der Einbaumöglichkeit von HgX_2 in Gitter vom CsCl-Typ, bei der jedes fünfte Kation und jedes fünfte Anion des Gitters durch Quecksilber(II)-halogenidmoleküle ersetzt

werden, auch andere Einlagerungsmöglichkeiten zu definierten Verbindungen führen, wurden verschiedene Thallium(I)-halogenide mit den entsprechenden Quecksilber(II)-halogeniden in variierenden Verhältnissen und bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt (vgl. Kapitel 4). Es wurde jedoch lediglich die Entstehung der bereits bekannten Verbindungen TlHgCl_3 , TlHgBr_3 , Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgJ_6 und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ beobachtet. Ein Vergleich der nach der Gleichung

$$d_{\text{M}_n\text{Hg}_m\text{X}_{2m+n}} = \frac{n \cdot d_{\text{MX}} + m \cdot d_{\text{HgX}_2}}{n + m}$$

berechneten gewichteten Dichte mit der Röntgendichte zeigt, daß beide Dichtewerte gut übereinstimmen. Hieraus ist zu ersehen, daß diesen Verbindungen eher der Charakter eines Doppelsalzes als der eines Komplexsalzes zugesprochen werden muß. Dies kann wiederum als Hinweis dafür angesehen werden, daß eine Einlagerung von Quecksilberhalogenid in die Thalliumhalogenidgitter erfolgt.

Tabelle 9 zeigt eine Gegenüberstellung der berechneten gewichteten Dichte und der Röntgendichte für verschiedene Thallium(I)-halogenomercurate(II). Alle diese Verbindungen zeigen eine im Vergleich zur berechneten gewichteten Dichte geringere tatsächliche Dichte, so daß im Falle der Thalliumhalogenomercurate eine, verglichen mit den Ausgangsverbindungen Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid, weniger dicht gepackte Anordnung anzunehmen ist.

Tab. 9: Vergleich der berechneten gewichteten Dichte d und der Röntgendichte $d_{\text{rö}}$ für verschiedene Thallium(I)-halogenomercurate(II).

Verbindung	d	$d_{\text{rö}}$	Verbindung	d	$d_{\text{rö}}$
TlHgCl_3	6.22	6.04	TlHgBr_3	6.84	6.71
$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$	6.63	6.30	Tl_4HgBr_6	7.25	7.05
$\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$	7.13	6.80	Tl_4HgJ_6	7.21	7.15

7.2. Röntgenographische Untersuchungen am $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

Huart gibt für das $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 12.00 \text{ \AA}$, $c = 23.64 \text{ \AA}$, $Z = 4$ an (52). Pulveraufnahmen des nach der Darstellungsmethode im Temperaturgefälle erhaltenen $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ zeigten jedoch, daß die Glanzwinkel nicht vollständig mit den von Huart angegebenen Werten übereinstimmten.

Da Einkristalle zur Verfügung standen, konnten Weissenberg- und Precessionaufnahmen angefertigt werden. Infolge der blättchenförmigen Form bei sehr geringer Dicke konnten auch die Kristalle des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ nur parallel zur Blättchenfläche aufgeklebt werden. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigten, daß $[100]$ - und $[010]$ -Richtung in der Blättchenfläche liegen; die $[001]$ -Achse entspricht der Flächennormalen. Die Einkristallaufnahmen wurden bei Drehung um eine zur $[110]$ -Richtung parallele Gerade erhalten.

Die Precession- und Weissenbergaufnahmen gestatteten die Feststellung, daß die Lauegruppe $4/m$ vorliegt. Die Projektionssymmetrie 4 entstand bei Projektionsrichtung $[001]$; die Projektionsrichtungen $[110]$ und $[010]$ lieferten die Projektionssymmetrie 2mm.

Anhand der aus den Precessionaufnahmen erhaltenen ungefähren Gitterkonstanten konnten die Reflexe der Guinieraufnahme indiziert werden. Die Ausgleichsrechnung für die tetragonale Zelle führte nach fünf Verfeinerungszyklen zu den folgenden Gitterkonstanten.

$$\begin{aligned} a &= b = 8.477 \pm 0.002 \\ c &= 23.699 \pm 0.007 \\ Z &= 2 \\ d_o &= 6.30 \end{aligned}$$

Eine Netzebenenstatistik ergab, daß folgende Auslöschungsbedingungen vorliegen:

$$hkl: \quad h + k + l = 2n$$

Bei Vorliegen der Lauegruppe $4/m$ sind diese Auslöschungsbedingungen für die Raumgruppen $I4/m = C_{4h}^5$, $I4 = C_4^5$ und $I\bar{4} = S_4^2$ charakteristisch.

7.3. Beziehungen des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ zu anderen Halogenomercuraten(II)

Während die isomorphen Verbindungen $TlHgCl_3$ und $TlHgBr_3$ orthorhombisch mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren, sind in den tetragonalen Elementarzellen des Tl_4HgBr_6 und der isomorphen Verbindungen Tl_4HgJ_6 und $(NH_4)_4HgBr_6$ jeweils 2 Formeleinheiten enthalten. Die tetragonale Zelle des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ enthält ebenfalls 2 Formeleinheiten. Außerdem zeigt die Elementarzelle des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ mit $a = 8.50 \text{ \AA}$ und $c = 23.70 \text{ \AA}$ recht genau die Abmessungen, wie sie für eine vom $TlCl$ -Gitter abzuleitende Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 -Typs bei 3-facher Vergrößerung der Gitterkonstante in c-Richtung zu erwarten sind (vgl. Tab. 8). Die Zelle des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ wäre somit als eine Aufeinanderstapelung von drei hypothetischen " Tl_4HgCl_6 "-Zellen in Richtung der c-Achse anzusehen, in der vier $TlBr$ -Moleküle fehlen.

Um zu überprüfen, ob eine Beziehung zwischen der Tl_4HgBr_6 -Struktur und derjenigen des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ besteht, kann die Volumenregel von Gattow herangezogen werden. Gattow stellte eine Beziehung zwischen der Summe der Ionenradien ($\sum r = r_A + r_B + r_C$) und den Volumina V der Elementarzellen fest (68). Durch lineare Gleichungen der Form

$$\sum r = a \cdot V + b$$

lassen sich die Zusammenhänge in erster Näherung beschreiben. Konstanter Parameter ist dabei die Zahl der Formeleinheiten. Die Konstanten a und b sind für verschiedene Strukturtypen charakteristisch.

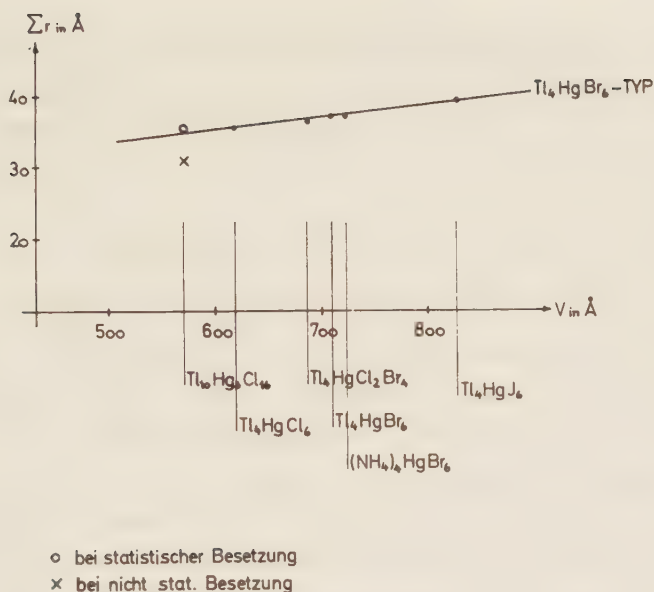


Abb. 14: Abhängigkeit des Zellvolumens von der Summe der Ionenradien bei verschiedenen kationenreichen Halogenomercuraten(II).

Abbildung 14 zeigt die Abhängigkeit des Zellvolumens von der Summe der Ionenradien im Falle der Verbindungen Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgJ_6 , $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$. Es wird deutlich, daß für alle vier Verbindungen die gleiche lineare Beziehung gilt; für alle diese Verbindungen muß also der gleiche Strukturtyp zutreffen. Auch der Bezugspunkt für die hypothetische Verbindung " Tl_4HgCl_6 " (vgl. Tab. 8) liegt auf der für den Tl_4HgBr_6 -Typ charakteristischen Geraden.

Beim $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ liegt der beim Abtragen des Zellvolumens gegen die Radiensumme erhaltene Vergleichspunkt nur dann auf der für den Tl_4HgBr_6 -Typ charakteristischen Geraden, wenn in der Struk-

tur des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ eine statistische Besetzung der Gitterplätze angenommen wird. Bei nichtstatistischer Besetzung dagegen liegt der entsprechende Vergleichspunkt unterhalb dieser Geraden. Ob im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ eine Tl_4HgBr_6 -analoge Struktur mit statistischer Besetzung der Thallium- und Bromgitterplätze oder aber ein neuer Strukturtyp vorliegt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Daß zwar eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, nicht aber ein dem Tl_4HgBr_6 isomorphes Tl_4HgCl_6 existiert, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß im Tl_4HgCl_6 ungünstige Koordinationsverhältnisse entstünden. Da bei Verbindungen des Tl_4HgBr_6 -Typs die Quecksilberhalogenidmoleküle im Gitter erhalten bleiben, würden in einer diesem Typ analogen Verbindung Tl_4HgCl_6 , bei Zugrundelegung eines Hg-Cl-Abstandes im HgCl_2 von $2.20 \text{ \AA}$, die auf der c-Achse befindlichen Chloratome in der hypothetischen Tl_4HgCl_4 -Zelle (vgl. Tab. 8) in die Höhe $z = 0.26$ zu liegen kommen. In den Strukturen des Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgJ_6 und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ dagegen liegen die kovalent gebundenen Halogenatome in $z = 0.29$ (Lage des zugehörigen Quecksilberatoms: $z = 0$). Der Grund für diese Diskrepanz ist darin zu sehen, daß die Zunahme der Quecksilber-Halogen-Bindungslänge vom HgCl_2 über das HgBr_2 zum HgJ_2 konstant etwa $0.25 \text{ \AA}$ beträgt. Die Größe der Thalliumhalogenidzellen jedoch, in die das Quecksilber(II)-halogenid eingelagert wird, steigt vom TlCl ($a = 3.83 \text{ \AA}$) zum TlBr ($a = 3.95 \text{ \AA}$) nur wenig, vom TlBr zum TlJ aber stärker an ($a_{\text{TlJ}} = 4.20 \text{ \AA}$).

Würden andererseits, wie für eine dem Tl_4HgBr_6 isomorphe Verbindung Tl_4HgCl_6 zu erwarten, die auf der vierzähligen Achse befindlichen Chloratome in der Höhe $z = 0.29$ liegen, so resultiert ein Hg-Cl-Abstand von $2.44 \text{ \AA}$. Dieser liegt über dem für kovalente Hg-Cl-Bindungen charakteristischen Wert; verglichen mit der kovalen-

ten Hg-Cl-Bindung im HgCl_2 entspricht dieser Abstand einem Bindungsgrad (72) von nur 0.67. Der Bindungsgrad für die entsprechende Hg-Br-Bindung im Tl_4HgBr_6 beträgt dagegen 0.91.

8. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von den Verbindungen Tl_4HgBr_6 und $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ wurden IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} sowie FIR- und Raman-spektren angefertigt. Die auftretenden Banden sind aus Tabelle 15 bzw. 16 und aus Abbildung 15 ersichtlich.

Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, entsteht die Struktur des Tl_4HgBr_6 durch regelmäßigen Ersatz von Thallium- und Bromatomen im TlBr -Gitter durch HgBr_2 -Moleküle. Im Gitter des Tl_4HgBr_6 sind diese HgBr_2 -Moleküle noch deutlich ausgebildet. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle vor; bei 22 Atomen pro Zelle ergeben sich $3 \cdot 22 = 66$ Freiheitsgrade. Nach Abzug von drei starren Translationen der Gesamtzelle ($\gamma' = 0$) sind 63 Faktorgruppenschwingungen möglich. Insgesamt liegen in der Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 zwei dreiatomige HgBr_2 -Baugruppen sowie jeweils acht einatomige Thallium- bzw. Brombaugruppen vor. Bei insgesamt 18 Baugruppen sind demnach 16 ohne Rotationsfreiheitsgrade; lediglich die beiden HgBr_2 -Baugruppen besitzen Rotationsfreiheitsgrade.

Um die zu erwartenden IR- bzw. Ramanaktivitäten zu diskutieren, wurden nach der Korrelationsmethode die Symmetrierassen (irreduziblen Darstellungen) der inneren und äußeren Schwingungen der HgBr_2 -Moleküle (Punktgruppe $D_{\infty h}$) mit den Symmetrierassen der Lagegruppe C_{4h} des HgBr_2 und der Faktorgruppe D_{4h} des Tl_4HgBr_6 in Beziehung gebracht. Andererseits wurden die Symmetrierassen der Translations-schwingungen der übrigen Bromatome (Lagesymmetrie C_g) und der Thalliumatome (Lagesymmetrie C_2) mit den irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe D_{4h} korreliert. Tabelle 10 zeigt die Korrelation für Schwingungen des HgBr_2 im Tl_4HgBr_6 .

Tab. 10: Korrelationsdiagramm von HgBr_2 -Molekülen im Tl_4HgBr_6

Freies Molekül $D_{\infty h}$	Lagesymmetrie C_{4h}	Faktorgruppe D_{4h}
$2 \nu_1$	Σ_g^+	$2 a_g$ ————— $A_{1g} (R)$ ν_1 $A_{2g} (-)$ ν_1
$2 T_z$ $2 \nu_3$	Σ_u^+	$4 a_u$ ————— $2 A_{1u} (-)$ ν_3 $2 A_{2u} (IR)$ T_z ν_3 T_z
$2(2) T_{x,y}$ $2 \nu_2(2)$	Π_u	$4 e_u$ ————— $4 E_u (IR)$ $2 \nu_2(2)$ $2(2) T_{x,y}$
$2(2) R_{x,y}$	Π_g	$2 e_g$ ————— $2 E_g (R)$ $2(2) R_{x,y}$

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich, treten bei den Σ -Schwingungen jeweils zwei Komponenten auf, die einer Schwingung gleicher Rasse, aber unterschiedlicher Phase entsprechen. Dies rührt daher, daß die beiden in der Elementarzelle des Tl_4HgBr_6 enthaltenen HgBr_2 -Moleküle sowohl in Phase als auch in Gegenphase schwingen können. Da bei Schwingungen in Gegenphase eine Kompensation der Übergangsmomente erfolgt, ist sowohl im IR- als auch im Ramaneffekt nur die einer gleichphasigen Schwingung entsprechende Komponente sichtbar.

Dabei ist im Ramaneffekt eine Linie zu erwarten, die den

gleichphasigen Schwingungen $\check{V}_1$ (symmetrische Valenzschwingung) der zwei Moleküle HgBr_2 in der Elementarzelle entspricht; im IR-Spektrum sollten die wiederum gleichphasige $\check{V}_3$ -Schwingung (antisymmetrische Valenzschwingung) sowie gleichphasige und gegenphasige $\check{V}_2$ -Schwingung (Deformationsschwingung) zu beobachten sein. Die Translationen T_z und $T_{x,y}$ sind aufgrund der großen Masse bei sehr niedriger Wellenzahl zu erwarten.

In den Kristallstrukturen des HgBr_2 (2,3) sowie des CsHgBr_3 (18) sind ebenfalls wie im Tl_4HgBr_6 Moleküle von HgBr_2 vorgebildet. Deshalb erlaubt ein Vergleich der Spektren des Tl_4HgBr_6 mit den von Dunsmuir und Lane (74) gemessenen CsHgBr_3 -Spektren sowie mit dem IR-Spektrum des HgBr_2 (75) eine Zuordnung der beobachteten Banden.

Die beiden im Ramanspektrum des Tl_4HgBr_6 beobachteten scharfen Banden bei 37.5 cm^{-1} und bei 31 cm^{-1} können den Rotationsschwingungen der HgBr_2 -Moleküle zugeschrieben werden, da das bei diesen Frequenzen resultierende Potential V_2 , bei näherungsweiser Annahme eines Potentials mit C_2 -Symmetrie, mit 60 kcal/Mol von einer sinnvollen Größenordnung ist. Bei einem zweizähligen Potential V_2 resultiert gemäß

$$V(\varphi) = 1/2 \cdot V_2 \cdot (1 - \cos 2\varphi)$$

und

$$D = \left(\frac{d^2 V}{d\varphi^2} \right)_{\varphi=0} = 2 \cdot V_2$$

ein Richtmoment D von $2V_2$. Die Größe des Potentials V_2 errechnet sich nach

$$\omega^2 = 4 \pi^2 \check{V}^2 = 4 \pi^2 \check{V}^2 c^2 = \frac{D}{J} = \frac{2 V_2}{2 m_{\text{Br}} R^2}$$

Das Auftreten von zwei Banden zeigt wiederum, daß hier 2 Schwingungen gleicher Rasse aber unterschiedlicher Phase vorliegen: bei Libration der beiden in der Zelle enthaltenen HgBr_2 -Moleküle in Phase ist eine größere Polarisierbarkeitsänderung und damit höhere Intensität im Ramaneffekt zu erwarten als bei Libration in Gegenphase. Somit ist die Bande bei der höheren Wellenzahl einer Rotationsschwingung der HgBr_2 -Moleküle in Phase, die mit der niedrigeren Energie einer solchen in Gegenphase zuzuordnen. Tabelle 11 zeigt die Zuordnung der im Tl_4HgBr_6 beobachteten Schwingungen der HgBr_2 -Moleküle.

Tab. 11: Schwingungen der HgBr_2 -Moleküle in den Verbindungen Tl_4HgBr_6 , CsHgBr_3 und HgBr_2 und ihre Zuordnung. Werte in cm^{-1} .

Tl_4HgBr_6	CsHgBr_3 (74)	HgBr_2 (75)	Zuordnung
217 (IR)	228	250	ν_3
179 (R)	188		ν_1
70 (IR)	68	74	ν_2
49 (IR)		60	ν_2
37.5 (R)			$R_{x,y}$ (in Phase)
31 (R)			$R_{x,y}$ (in Gegenphase)

Tabelle 12 zeigt die Korrelationen für Schwingungen der Tl^+ -Ionen, Tabelle 13 die Korrelationen für Schwingungen der Bromidionen im Tl_4HgBr_6 . Die Translationsschwingungen T_z und $T_{x,y}$ der Bromidionen sind im Bereich von etwa $90 - 50 \text{ cm}^{-1}$ anzunehmen. Im IR-Spektrum tritt somit Überlagerung mit gleichphasiger und gegen-

Tab. 12: Korrelation für Schwingungen der Tl^+ -Ionen im Tl_4HgBr_6

Lage- symmetrie C_2	Faktor- gruppe D_{4h}	Lage- symmetrie C_2	Faktor- gruppe D_{4h}
8 T_z	a	2 · 8 $T_{x,y}$	b
	A_{1g} (R)		4 E_g (R)
	A_{2g} (-)		4 E_u (IR)
	B_{1g} (R)		
	B_{2g} (R)		
	A_{1u} (-)		
	A_{2u} (IR)		
	B_{1u} (-)		
	B_{2u} (-)		

Tab. 13: Korrelation für Schwingungen der Bromidionen im Tl_4HgBr_6

Lage- symmetrie C_s	Faktor- gruppe D_{4h}	Lage- symmetrie C_s	Faktor- gruppe D_{4h}
8 T_z	a''	2 · 8 $T_{x,y}$	a'
	A_{2g} (-)		2 A_{1g} (R)
	B_{2g} (R)		2 B_{1g} (R)
	E_g (R)		2 E_g (R)
	A_{1u} (-)		2 A_{2u} (IR)
	B_{1u} (-)		2 B_{2u} (-)
	E_u (IR)		2 E_u (IR)

phasiger Schwingung $\sqrt{2}$ (Deformationsschwingung) des $HgBr_2$ -Moleküls ein. Die im Ramanspektrum des Tl_4HgBr_6 beobachteten breiten Banden bei 85 und 66.5 cm^{-1} sind diesen Translationen zuzuordnen. Die Translationen T_z und $T_{x,y}$ der Thallium(I)-Ionen dagegen sind, ebenso wie die entsprechenden Translationen der $HgBr_2$ -Moleküle, aufgrund der großen Masse bei sehr niedriger Wellenzahl zu erwarten. Während im IR-Spektrum mit einer Überlagerung der Translationsschwingungen

der Tl^+ -Ionen und der HgBr_2 -Moleküle gerechnet werden muß, lassen sich die Linien unterhalb 20 cm^{-1} im Ramanspektrum den Translationen der Thalliumionen zuordnen. Genaue Aufschlüsse über die Symmetrierassen der diesen Banden zuzuordnenden Schwingungen können jedoch nur ramanspektroskopische Untersuchungen an Einkristallen liefern.

Tabelle 14 gibt eine Gesamtklassifikation der beim Tl_4HgBr_6 zu erwartenden Schwingungen. Sämtliche im Schwingungsspektrum des Tl_4HgBr_6 beobachteten Banden und ihre Zuordnung sind in Tabelle 15 angeführt. Abbildung 15 zeigt die Ramanspektren der Verbindungen Tl_4HgBr_6 und $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$.

Tab. 14: Gesamtbilanz der beim Tl_4HgBr_6 auftretenden Schwingungen

D_{4h}	n_i	T	T'	R'	n'_i	Aktivität (Auswahlregel)	Zahl der Frequenzen
A_{1g}	4		3		1	R	4
A_{2g}	3		2	(1)	1	-	
B_{1g}	3		3			R	3
B_{2g}	2		2			R	2
E_g	2·9		2·7	2·2		R	9
A_{1u}	4		3		1	-	
A_{2u}	5	1	3(4)		1	IR	4
B_{1u}	2		2			-	
B_{2u}	3		3			-	
E_u	2·11	2·1	2·8(9)		2·2	IR	10
Summe	66	3	51	4	8		32

(n_i = Zahl der Freiheitsgrade; T = Zahl der akustischen Zweige;
T' = Zahl der Translationsschwingungen; R' = Zahl der Rotationsschwingungen; n'_i = Zahl der inneren Schwingungen.)

Tab. 15: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen beim Tl_4HgBr_6

IR (cm^{-1}) Raman (cm^{-1})

217		ν_3 (HgBr_2)
	170	ν_1 (HgBr_2)
	85	Translation der Bromidionen
70		Translation der Bromidionen; ν_2 (HgBr_2)
	66.5	Translation der Bromidionen
49		Translation der Bromidionen; ν_2 (HgBr_2)
	37.5	$R_{x,y}$ (HgBr_2) in Phase
33.5		Translationen von Tl^+ , HgBr_2
	31	$R_{x,y}$ (HgBr_2) in Gegenphase
24.5		Translationen von Tl^+ , HgBr_2
	18.5	Translationen von Tl^+

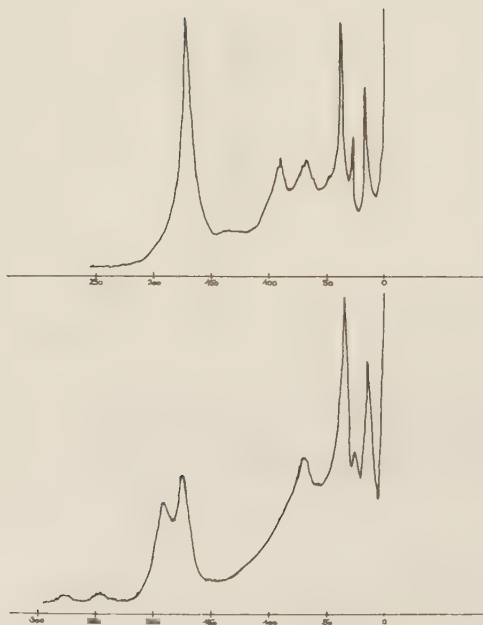


Abb. 15: Ramanspektren der Verbindungen Tl_4HgBr_6 (oben) und $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ (unten)

Tab. 16: Deutung des Schwingungsspektrums des $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ durch Vergleich mit den Spektren weiterer Halogenomercurate(II) bzw. Quecksilberhalogenid.

$\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$	Tl_4HgBr_6	CsHgCl_3 (74)	HgCl_2 (75)	HgCl_2 (76)	Zuordnung
281 R				375 R	γ_3 (HgCl_2)
280 IR		320 IR	368 IR	379 IR 372 IR	γ_3 (HgCl_2)
249 R		284 IR	330 IR 310 IR	316 R 310 R	γ_1 (HgCl_2)
217 IR	217 IR				γ_3 (HgBr_2)
192 R		198 IR			Gitterschwingung ev. Transl. Cl^-
174 R	170 R				γ_1 (HgBr_2)
78 IR	85 R	96 IR	110 IR	126 R	
71 R	70 IR		75 IR	120 R	γ_2 (HgCl_2)
	66.5 R			100 IR	γ_2 (HgBr_2)
	49 IR			77 IR	Transl. Br^-
				75 IR	
				72 IR	
39 R	37.5 R				$R_{x,y}$ (HgBr_2)
31 R	31 R				$R_{x,y}$ (HgBr_2)
15.5 R	18.5 R				Transl. Tl^+

Ein Vergleich der IR- und Ramanspektren der Verbindungen Tl_4HgBr_6 und $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ zeigt, daß offenbar auch im $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ HgBr_2 -Moleküle vorliegen; die den Schwingungen des HgBr_2 -Moleküls im Tl_4HgBr_6 zugeschriebenen Banden treten auch in der gemischten Verbindung auf. Daneben scheinen aber auch HgCl_2 -Moleküle im Bauverband vorzuliegen, so daß insgesamt eine statistische Bestzung der vierzähligen und der achtzähligen Punktlage durch Chlor- bzw. Bromatome resultiert.

Tabelle 16 zeigt einen Vergleich der bei Schwingungsspektren

des $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ beobachteten Banden mit beim Tl_4HgBr_6 auftretenden Linien. Anhand eines weiteren Vergleichs mit dem von Dunsmuir und Lane (74) gemessenen Spektrum des CsHgCl_3 sowie mit den von Mikawa, Jakobsen und Brasch (75) bzw. von Poulet und Mathieu (76) beim HgCl_2 beobachteten Spektren wurden die beim $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ gefundenen Banden charakterisiert.

Das Zusammenfallen von Banden im IR- und Ramanspektrum läßt den Schluß zu, daß beim $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ möglicherweise eine azentrische Raumgruppe vorliegt. Hierbei sollte es sich um eine Untergruppe der dem Tl_4HgBr_6 zugeschriebenen Raumgruppe $P4/mnc$ handeln. Da sich die Pulveraufnahme des $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ eindeutig tetragonal indizieren ließ, kommt als mögliche Untergruppe nur $P4nc$ in Betracht.

9. Experimenteller Teil

9.1. Ausgangssubstanzen

Die Ausgangsverbindungen TlCl , TlBr und TlI wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren (73) aus TlNO_3 und entsprechender Halogenwasserstoffsäure bzw. Halogenid gewonnen. AgBr wurde durch Umsetzung von AgNO_3 mit verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Das eingesetzte HgBr_2 wurde vor der Umsetzung durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Ansonsten wurden die üblichen p.A.-Verbindungen verwendet.

9.2. Herstellung der Thallium(I)-halogenomercurate(II)

1) Tl_4HgBr_6

a) Darstellung auf nassem Wege

Eine Suspension von 360 mg HgBr_2 und 1130 mg TlBr in 200 ml Wasser wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Anschließend wurde die Lösung weitere 10 Minuten siedend gehalten und, um einen quantitativen Umsatz des eingesetzten TlBr zu sichern, weitere 20 mg HgBr_2 zugegeben. Beim Abkühlen scheidet sich Tl_4HgBr_6 in Form dünner Blättchen ab. Diese wurden abfiltriert, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und mehrere Tage über Blaugel getrocknet.

b) Darstellung im geschlossenen Rohr:

90 mg HgBr_2 und 284 mg TlBr wurden in eine Glasampulle von 60 mm Länge und 12 mm Durchmesser eingewogen. Anschließend wurden weitere 10 mg HgBr_2 hinzugefügt, um einen quantitativen Umsatz des TlBr zu gewährleisten. Nach dem Abschmelzen wurde die Ampulle so

in einem elektrischen Röhrenofen plaziert, daß sich das Ampullenende mit dem Gemisch an der heißesten Stelle bei 180°C befand; zum anderen Ampullenende entstand ein Temperaturgefälle von $20 - 25^{\circ}\text{C}$. Im Verlauf mehrerer Stunden entsteht am heißen Ampullenende Tl_4HgBr_6 , während sich überschüssiges HgBr_2 im kälteren Bereich niederschlägt.

c) Direkte Darstellung aus TlNO_3 und KHgBr_3

100 mg KHgBr_3 wurden mit einem starken Überschuß an TlNO_3 in Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich dünne Blättchen von Tl_4HgBr_6 ab. Diese wurden wie in Fall a) weiterbehandelt.

2) TlHgBr_3

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen einer Suspension von 500 mg HgBr_2 und 290 mg TlBr in 150 ml Wasser bis zum Siedepunkt erhalten. Die beim Abkühlen ausfallenden weißen Kristallnadeln wurden mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet.

Außerdem wurde TlHgBr_3 durch Erhitzen von 360 mg HgBr_2 und 280 mg TlBr in einer Glasampulle bei 180°C erhalten. Diese Darstellungsmethode entspricht der bereits in 1b) beschriebenen.

3) TlHgCl_3

Die Verbindung wurde analog TlHgBr_3 aus 240 mg TlCl und 280 mg HgCl_2 in 150 ml Wasser dargestellt.

Ebenso wurde TlHgCl_3 entsprechend der Darstellungsweise des TlHgBr_3 auf trockenem Wege aus 240 mg TlCl und 280 mg HgCl_2 erhalten.

4) $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$

Zur Darstellung des $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ wurden 284 mg TlBr und 68 mg HgCl_2 in einer Ampulle mehrere Tage bei 160°C im Trockenschrank erhitzt.

5) $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

Die Verbindung wurde aus 180 mg TlCl und 70 mg HgCl_2 nach der unter 1b) beschriebenen Darstellungsmethode im Temperaturgefälle bei 200°C erhalten.

6) Tl_4HgJ_6

Die Verbindung wurde analog Tl_4HgBr_6 auf trockenem Wege aus 330 mg TlJ und 115 mg HgJ_2 dargestellt.

9.3. Weitere Untersuchungen zur Darstellung von Thallium(I)-
-halogenomercuraten(II)

Gemische wechselnder Zusammensetzung aus Thallium(I)-halogenid und Quecksilber(II)-halogenid wurden auf verschiedenen Wegen umgesetzt. Die erhaltenen Produkte wurden anhand von Guinieraufnahmen identifiziert. Auftretende Phasen, die nicht identifiziert werden konnten, sind in den folgenden Tabellen mit Großbuchstaben gekennzeichnet.

1) System $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$

a) Darstellung auf nassem Wege:

Tabelle 17 zeigt die bei wechselndem $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ aus Wasser erhaltenen Produkte; hierbei wurde die bereits zur Darstellung des

Tl_4HgBr_6 und des TlHgBr_3 angewandte Darstellungsmethode verwendet.

Tab. 17: Versuche zur Darstellung von Thalliumbromomercuraten auf nassem Wege bei wechselndem $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ -Verhältnis.

Molverhältnis $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$	erhaltenes Produkt
1 : 5	TlHgBr_3
1 : 4	TlHgBr_3
1 : 3	TlHgBr_3
1 : 2	TlHgBr_3
1 : 1	TlHgBr_3
2 : 1	Tl_4HgBr_6
3 : 1	Tl_4HgBr_6
4 : 1	Tl_4HgBr_6
5 : 1	Tl_4HgBr_6 ; TlBr

b) Darstellung im geschlossenen Rohr:

Die bei wechselnden $\text{TlBr}/\text{HgBr}_2$ -Verhältnissen unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Produkte sind in den Tabellen 18 und 19 zusammengestellt. Hierbei wurde die oben beschriebene Methode der Darstellung im Temperaturgefälle angewandt. Bei Versuchen unter Normaldruck wurden bei den Temperaturen 160, 180, 200 und 220 °C bei gleicher Zusammensetzung des Ausgangsgemisches stets dieselben Produkte erhalten. Bei Darstellungsversuchen im Vakuum dagegen traten, bei gleicher Zusammensetzung des Ausgangsgemisches, bei niedrigeren Temperaturen andere Endprodukte auf als bei höherer Temperatur. Das bei dieser Darstellungsmethode im kälteren Teil der Ampulle in wechselnden Mengen anfallende HgBr_2 ist in den Tabellen nicht aufgeführt.

c) Darstellung durch Hydrothermalsynthese

TlBr und HgBr_2 wurden in verschiedenen Verhältnissen in Ampullen von 12 mm Durchmesser und 6 cm Länge eingewogen; anschließend

Tab. 18: Versuche zur Darstellung von Thallium(I)-bromomercu-
 raten(II) im geschlossenen System (Temperaturgefälle) bei
 wechselnden TlBr/HgBr₂-Verhältnissen.
 Darstellung bei Normaldruck.

Molverhältnis TlBr/HgBr ₂	erhaltenes Produkt (bei 160, 180, 200, 220 °C)
1 : 5	TlHg ₅ Br ₁₁
1 : 4	TlHg ₅ Br ₁₁ ; TlHgBr ₃
1 : 3	TlHg ₅ Br ₁₁ ; TlHgBr ₃
1 : 2	TlHgBr ₃
1 : 1	TlHgBr ₃
2 : 1	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆
3 : 1	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆
4 : 1	Tl ₄ HgBr ₆
5 : 1	Tl ₄ HgBr ₆ ; TlBr

Tab. 19: Versuche zur Darstellung von Thallium(I)-bromomercu-
 raten(II) im geschlossenen System (Temperaturgefälle) bei
 wechselnden TlBr/HgBr₂-Verhältnissen.
 Darstellung im Vakuum.

Molverhältnis TlBr/HgBr ₂	erhaltene Produkte bei		
	160 °C	180 °C	200 °C
1 : 1	TlHgBr ₃	Tl ₄ HgBr ₆	Tl ₄ HgBr ₆
2 : 1	Tl ₄ HgBr ₆ TlHgBr ₃	Tl ₄ HgBr ₆	Tl ₄ HgBr ₆
3 : 1	Tl ₄ HgBr ₆ TlHgBr ₃	Tl ₄ HgBr ₆	Tl ₄ HgBr ₆
4 : 1	Tl ₄ HgBr ₆	Tl ₄ HgBr ₆	Tl ₄ HgBr ₆

wurden die Ampullen etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt und
 abgeschmolzen. Sodann wurde im Handautoklaven, der zum Druckaus-
 gleich ebenfalls zur Hälfte mit Wasser gefüllt wurde, auf Tempera-

turen zwischen 120 °C und 200 °C erhitzt. Nach zwei Tagen wurde abgekühlt; die entstandenen Produkte wurden in einen Filtertiegel überführt und die Flüssigkeit abgesaugt. Anschließend wurde gewaschen und die erhaltenen Substanzen über Blaugel getrocknet. In Tabelle 20 sind die bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte aufgeführt.

Tab. 20: Versuche zur Darstellung von Thallium(I)-bromomercuration(II) nach dem Verfahren der Niederdruckhydrothermalsynthese. Verwendet wurden verschiedene Flüssigkeiten und unterschiedliche Temperaturen.

Molverhältnis TlBr/HgBr ₂	Lösungsmittel	Temperatur in °C	erhaltene Produkte
1 : 1	H ₂ O	200	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆
1 : 1	H ₂ O	250	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆
2 : 1	H ₂ O	200	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆
3 : 1	H ₂ O	200	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆
4 : 1	H ₂ O	200	Tl ₄ HgBr ₆
4 : 1	H ₂ O	250	Tl ₄ HgBr ₆
4 : 1	H ₂ O	180	TlHgBr ₃ ; Tl ₄ HgBr ₆ ; TlBr
4 : 1	HBr _{verd.}	200	TlBr
4 : 1	HBr _{verd.}	180	TlBr
4 : 1	HBr _{konz.}	180	TlBr
1 : 1	HBr _{verd.}	180	TlBr
1 : 1	Acetonitril	120	Tl ₄ HgBr ₆ ; Phase A
4 : 1	Acetonitril	120	Tl ₄ HgBr ₆

2) System TlCl/HgCl₂

In den Tabellen 21 und 22 sind die bei verschiedenen TlCl/HgCl₂ - Verhältnissen und bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen erhal-

tenen Produkte aufgeführt. Die Darstellungsmethoden entsprechen den zur Darstellung der Bromomercurate verwendeten Verfahren.

Tab. 21: Versuche zur Darstellung von Thallium(I)-chloromercurationen(II) im geschlossenen System (Temperaturgefälle) bei wechselndem $\text{TlCl}/\text{HgCl}_2$ -Verhältnis.

Molverhältnis $\text{TlCl}/\text{HgCl}_2$	erhaltene Produkte bei	
	180 °C	200 °C
1 : 1		TlHgCl_3
2 : 1	TlHgCl_3 ; $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$	TlHgCl_3 ; $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$
3 : 1		$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$
4 : 1	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$; TlCl	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$; TlCl
1 : 2	TlHgCl_3	

Tab. 22: Versuche zur Darstellung von Thallium(I)-chloromercurationen(II) nach dem Verfahren der Niederdruckhydrothermal-synthese.

Molverhältnis $\text{TlCl}/\text{HgCl}_2$	Flüssigkeit	Temperatur in °C	erhaltene Produkte
4 : 1	H_2O	200	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$
4 : 1	$\text{HCl}_{\text{verd.}}$	200	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$; TlCl ; Phase B
1 : 1	H_2O	200	TlHgCl_3
1 : 1	$\text{HCl}_{\text{verd.}}$	200	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$; Phase B

3) System TlJ/HgJ_2

Die bei verschiedenen TlJ/HgJ_2 -Verhältnissen und bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte sind in Tabelle 23 aufgeführt. Die Darstellungsmethoden entsprechen den zur Darstellung der Bromomercurate verwendeten Verfahren.

Tab. 23: Versuche zur Darstellung von Thallium(I)-jodomercuraten(II) unter verschiedenen Bedingungen.

Molverhältnis TlJ/HgJ ₂	Darstellungsverfahren	Temperatur in °C	erhaltene Produkte
1 : 1	geschlossenes System Temperaturgefälle	200	Tl ₄ HgJ ₆ ; HgJ ₂
2 : 1	"	"	Tl ₄ HgJ ₆ ; HgJ ₂
3 : 1	"	"	Tl ₄ HgJ ₆ ; HgJ ₂
4 : 1	"	"	Tl ₄ HgJ ₆
4 : 1	Hydrothermalsynthese in H ₂ O	"	Tl ₄ HgJ ₆
1 : 1	"	"	Tl ₄ HgJ ₆ ; HgJ ₂
4 : 1	Hydrothermalsynthese in HJ verd.	"	Tl ₄ HgJ ₆
1 : 1	"	"	Tl ₄ HgJ ₆ ; HgJ ₂

9.4. Versuche zur Darstellung von weiteren Halogenomercuraten(II)
des Typs M₄^IHgX₆

Zur Darstellung von Verbindungen des Typs M₄^IHgX₆ wurden die bereits zur Darstellung des Tl₄HgBr₆ angewandten Methoden verwendet. Tabelle 24 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Die erhaltenen Produkte wurden anhand von Guinieraufnahmen identifiziert; die neben bekannten Verbindungen auftretenden Phasen, die nicht identifiziert werden konnten, sind mit Großbuchstaben bezeichnet.

Tab. 24: Versuche zur Darstellung von Halogenomercuraten des Typs M_4HgX_6 bei verschiedenen Bedingungen; die Halogenide MX wurden mit dem jeweils entsprechenden Quecksilber(II)-halogenid HgX_2 umgesetzt.

MX	Molver- hältnis MX/ HgX_2	Darstellungs- verfahren	Temperatur in °C	erhaltene Produkte
KBr	1 : 1	geschlossenes System Temperaturgefälle	180	$KHgBr_3$; KBr
KBr	1 : 1	"	200	$KHgBr_3$; KBr; Phase K_1
KBr	1 : 1	"	220	$KHgBr_3$
KBr	2 : 1	"	200	$KHgBr_3$; KBr; Phase K_1 Phase K_2
KBr	2 : 1	"	180	$KHgBr_3$; KBr; Phase K_2
KBr	4 : 1	"	220	$KHgBr_3$; KBr
KBr	4 : 1	"	180	$KHgBr_3$; KBr; Phase K_2
KBr	4 : 1	Vakuum geschlossenes System Temperaturgefälle	180	$KHgBr_3$; KBr; Phase K_2
KBr	4 : 1	Hydrothermal- synthese in H_2O	150	KBr
CsBr	4 : 1	geschlossenes System Temperaturgefälle	180	CsBr; Phase C_{1b}
CsBr	4 : 1	"	300	CsBr; Phase C_{1b}
CsBr	1 : 1	"	180	CsBr; Phase C_{1b} Phase C_{2b}
CsBr	2 : 1	"	180	CsBr; Phase C_{2b}
CsCl	4 : 1	"	180	$CsHgCl_3$; CsCl; Phase C_{1c}
CsJ	4 : 1	"	180	CsJ; Phase C_{1j}
CsBr	4 : 1	Hydrothermal- synthese in H_2O	150	Phase C_{2b}
RbBr	4 : 1	"	150	RbBr

Fortsetzung Tabelle 24:

MX	Molver- hältnis MX/HgX ₂	Darstellungs- verfahren	Temperatur in °C	erhaltene Produkte
RbBr	4 : 1	geschlossenes System Temperaturgefälle	180	RbBr; Phase R _{1b}
RbBr	4 : 1	"	300	RbBr; Phase R _{1b}
RbBr	1 : 1	"	180	Phase R _{2b}
RbBr	2 : 1	"	180	RbBr; Phase R _{1b}
RbCl	4 : 1	"	180	RbCl; Phase R _{1c}
NH ₄ Br	4 : 1	"	180	(NH ₄) ₄ HgBr ₆
NH ₄ Br	1 : 1	"	180	Phase N _{1b}
NH ₄ Br	2 : 1	"	180	(NH ₄) ₄ HgBr ₆ ; Phase N _{1b}
NH ₄ Cl	4 : 1	"	180	NH ₄ Cl; Phase N _{1c}
AgBr	4 : 1	"	150	AgBr
AgBr	4 : 1	"	180	AgBr
AgBr	2 : 1	"	180	AgBr
AgBr	1 : 1	"	180	AgBr
AgBr	2 : 1	Hydrothermal- synthese in H ₂ O	150	AgBr; HgBr ₂
AgBr	2 : 1	Hydrothermal- synthese in HBr verd.	150	AgBr
AgBr	2 : 1	Suspension in H ₂ O	100	AgBr

9.5. Analyse der Verbindungen

a) Quecksilberbestimmung

Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Thallium(I)-
-halogenomercurate(II) wurde titrimetrisch mit Komplexon-III-

-Lösung durchgeführt (69). Hierzu wurden 40 bis 60 mg der in Wasser schwerlöslichen Substanzen mit 5 ml 0.1 m Komplexon-III-Lösung versetzt, wobei Quecksilber(II) in Lösung geht, Thallium(I) aber nicht. Anschließend wurde mit Wasser auf etwa 70 ml verdünnt und 1 ml konzentrierter Ammoniak sowie eine Indikatorpuffertablette (Fa. Maerck) zugegeben. Nach etwa 5 Minuten wurde das überschüssige Komplexon III mit 0.1 m Zinksulfatlösung zurücktitriert. Die so erhaltenen Analysenwerte wurden nach Zugabe von 1-2 g KJ durch Bestimmung des freigesetzten Komplexon III überprüft.

Andererseits wurden 40 bis 60 mg des zu bestimmenden Halogenomercurats in 100 ml Wasser solange zum Sieden erhitzt, bis alle Substanz in Lösung gegangen war. Die neutrale Lösung wurde abgekühlt und bei etwa 70 °C mit überschüssiger 0.02 m Komplexon-III-Lösung versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur in der oben beschriebenen Weise mit 0.02 m Zinksulfatlösung titriert. Dieses Verfahren erbrachte analoge Analysenergebnisse.

b) Halogenidbestimmung

Die Substanzen wurden nach der Methode von Wurtzschmitt (70) mit Natriumperoxid in einer Nickelbombe aufgeschlossen. Als Zündgemisch dienten Na_2O_2 und Äthylenglykol. Der erhaltene Schmelzkuchen wurde mit Wasser ausgelaugt; das Wasserstoffperoxid wurde verkocht. Um eventuell entstandenes Halogenat(V) zu reduzieren und um eine quantitative Reduktion des Quecksilbers zu gewährleisten, wurde Devarda'sche Legierung zugegeben. Anschließend wurde mit 25 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert, erwärmt, und nach dem Erkalten die gesamte Menge in einen 250 ml Meßkolben überführt. Sodann wurde durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, wobei die ersten 50 bis 60 ml verworfen wurden, und vom Filtrat jeweils

Proben von 50 ml mit 0.02 m Silbernitratlösung titriert. Die Endpunktsbestimmung wurde mit dem Metrohm-Potentiographen E 336 in Differentialschaltung durchgeführt.

c) Thalliumbestimmung

Da die Thallium(I)-halogenomercurate(II), wie durch IR-Spektren gezeigt werden konnte, wasserfrei kristallisieren, konnte der Thalliumgehalt durch Zurückrechnung ermittelt werden.

Außerdem wurde eine Thalliumbestimmung durch Titration mit Bromatlösung durchgeführt. Die zu bestimmenden Substanzen, die etwa 30 mg Tl enthielten, wurden zusammen mit einer Spatelspitze Zinkstaub in 150 ml halbkonzentrierter HCl zum Sieden erhitzt; anschließend wurde die klare Lösung vom nicht gelösten Rückstand abgetrennt und ihr Gehalt an Thallium(I) mit 0.1 n Kaliumbromatlösung bestimmt. Der Endpunkt der Titration wurde potentiometrisch ermittelt.

d) Analysenergebnisse

Verbindung		berechnet	gefunden
Tl_4HgBr_6	Tl	54.6 %	55.3 %
	Hg	13.4 %	13.4 %
	Br	32.0 %	32.5 %
$TlHgBr_3$	Tl	31.7 %	31.4 %
	Hg	31.1 %	30.8 %
	Br	37.2 %	37.6 %
$Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$	Tl	63.7 %	63.8 %
	Hg	18.7 %	19.0 %
	Cl	17.6 %	17.8 %

9.6. Aufnahme der Schwingungsspektren¹⁾

Die IR-Spektren wurden mit den Doppelstrahl-Gitterspektrometern der Fa. Perkin-Elmer, Modelle 257 und 621, aufgenommen. Die Spektren im Bereich $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ wurden an KBr-Preßlingen untersucht. Im langwelligen Bereich von $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$ wurden Polyäthylenpreßlinge bzw. Nujoldispersen (eingebettet zwischen Polyäthylenscheiben) verwendet.

Die FIR-Spektren wurden mit dem Fourier-Spektrometer FIR-30 der Fa. Polytec aufgenommen. Die Proben wurden als Polyäthylenpreßlinge vermessen.

Die Laser-Raman-Spektren wurden an einem Raman-Spektrometer der Fa. Cary, Modell 82, gemessen. Die Probenanregung erfolgte mit einem Kr-Ionen-Laser (verwendete Wellenlänge 647.1 nm) der Fa. Spectraphysics, Modell 164.

9.7. Röntgenographische Untersuchungen

9.7.1. Herstellung und Vermessung der Pulveraufnahmen

Die Pulveraufnahmen²⁾ wurden unter Verwendung von nickelgefilterter Cu-K α -Strahlung (35 kV und 20 mA) hergestellt. Als Strahlungsquelle diente das Gerät Kristalloflex 4 der Fa. Siemens. Für die Aufnahmen wurde eine Guinier de Wolff II - Kamera der Fa. Nonius, Delft, mit asymmetrischer Filmeinlage verwendet. Die Prä-

¹⁾ Für die Aufnahme der IR- und Ramanspektren danke ich Frau Simon sowie Herrn Dipl.Chem. W. Morell und Herrn Dipl.Chem. U. Kristen.

²⁾ Für die Anfertigung der Pulveraufnahmen danke ich Herrn Ludwig.

parate wurden durch Aufkleben auf Tesafilm für die Aufnahme vorbereitet. Als Filmmaterial diente der beidseitig beschichtete Röntgenfilm "DONEO" der Fa. Adox.

Außerdem wurden Pulveraufnahmen mit der Debye-Scherrer-Kamera und mit dem Zählrohrgoniometer angefertigt.

Die Pulveraufnahmen wurden auf einem Projektionslichtkasten der Fa. Nonius, Delft, vermessen.

9.7.2. Auswertung der Pulveraufnahmen

Die Pulveraufnahmen wurden nach den üblichen Methoden indiziert. Mit den ungefähren Gitterkonstanten wurde eine Ausgleichsrechnung durchgeführt; außerdem wurden die Gitterkonstanten in mehreren Rechenzyklen verfeinert.

Anhand von Guinieraufnahmen der Verbindungen KHgBr_3 , TlHgCl_3 , TlHgBr_3 , Tl_4HgJ_6 und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ wurden die Netzebenenabstände d bestimmt. Diese stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein.

In der folgenden Zusammenstellung sind die anhand von Pulveraufnahmen der Verbindungen Tl_4HgBr_6 , $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$ und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ ermittelten und die errechneten $\sin^2\psi$ -Werte einander gegenübergestellt. Außerdem wird die Indizierung der einzelnen Reflexe und ihre visuell geschätzte Intensität angegeben. Zur Charakterisierung der Reflexintensitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

sst	=	sehr stark
st	=	stark
m	=	mittel
s	=	schwach
ss	=	sehr schwach

a) $\text{Tl}_{44}\text{HgBr}_6$

Nr.	Intensität	$\sin^2 \varphi \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2 \varphi \cdot 10^3$ berechnet	hkl
1	m	15.06	14.75 15.03	110 101
2	s	30.76	30.61	002
3	m	36.80	36.87	210
4	ss	44.64	44.52	211
5	s	45.50	45.36	112
6	m	59.27	58.98	220
7	s	60.09	60.10	202
8	sst	67.74	67.48	212
9	sst	73.96	73.73 74.01	310 301
10	s	76.43	76.25	103
11	ss	81.59	81.38	311
12	s	95.90	95.85	320
13	ss	103.70	103.50	321
14	s	104.55	104.34	312
15	ss	105.82	105.74	213
16	s	118.18	117.97	400
17	m	122.36	122.44	004
18	s	126.71	126.46	322
19	m	132.78	132.71 132.99	330 411
20	ss	135.49	135.23	303
21	m	147.57	147.46	420
22	s	148.81	148.58	402
23	m	157.20	155.95	412
24	ss	159.10	159.31	214
25	s	163.32	163.33	332
26	ss	164.61	164.72	323
27	ss	181.31	181.43	224
28	ss	191.47	191.70 191.98 191.98	510 431 501
29	ss	194.21	194.21	413
30	st	196.00	196.17	314
31	s	213.54	213.82	520

b) $\underline{\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4}$

Nr.	Intensität	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berechnet	hkl
1	m	15.28	15.02 15.30	110 101
2	m	31.25	31.15	002
3	st	37.57	37.55	210
4	s	45.30	45.34	211
5	m	46.17	46.17	112
6	m	59.94	60.08 61.19	220 202
7	sst	68.42	68.70	212
8	sst	75.11	75.10 75.37	310 301
9	s	77.60	77.60	103
10	ss	82.62	82.88	311
11	s	97.08	97.62	320
12	m	105.84	105.61 106.25	321 312
13	ss	107.12	107.64	213
14	s	119.81	120.15	400
15	m	124.36	124.61	004
16	s	128.97	128.78	322
17	m	135.19	135.17 135.45	330 411
18	m	150.60	150.19	420
19	m	158.47	158.81	412
20	s	162.28	162.16	214
21	s	166.38	166.32	332
22	s	167.40	167.72	323
23	st	199.79	199.71	314
24	st	248.77	248.93	522

c) $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

Nr.	Intensität	$\sin^2 \varphi \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2 \varphi \cdot 10^3$ berechnet	hkl
1	ss	4.11	4.23	002
2	ss	9.36	9.33	101
3	s	16.45	16.54 16.93	110 004
4	m	17.73	17.79	103
5	m	33.37	33.08 33.47	200 114
6	s	34.68	34.72	105
7	st	37.20	37.31	202
8	st	38.02	38.09	006
9	sst	42.45	42.41	211
10	st	49.90	50.01	204
11	s	50.66	50.88	213
12	m	55.01	54.63	116
13	m	59.94	60.12	107
14	st	66.03	66.16	220
15	sst	67.77	67.72 67.80	008 215
16	s	70.17	70.40	222
17	ss	71.06	71.17	206
18	sst	82.86	82.71 83.09	310 224
19	s	84.06	83.96 84.26	303 118
20	m	86.75	86.94	312
21	st	93.23	93.20 93.97	217 109
22	s	99.68	99.63	314
23	m	100.99	100.80 100.89	208 305
24	s	104.17	104.26	226
25	s	105.78	105.81	00 10
26	ss	108.75	108.57	321
27	ss	117.09	117.04	323
28	m	120.94	120.80	316
30	s	126.65	126.28 127.06	307 219

9.7.3. Einkristallaufnahmen¹⁾

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden mit einer integrierenden Buerger-Kamera der Fa. Nonius, Delft, aufgenommen (Radius des Filmzylinders = 28.65 mm). Verwendet wurde nickelgefilterte Cu-K α -Strahlung (35 kV und 20 mA). Die Drehkristallaufnahmen wurden nach der Beziehung

$$t_0 = \frac{n \cdot \lambda}{\sin (\arctg(2 \cdot \ell / R))}$$

ausgewertet und die Gitterkonstante t_0 in Drehrichtung ermittelt.

n = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge in Å

R = Kameraradius in mm

$2 \cdot \ell$ = Schichtlinienabstand in mm

Die Auswertung der Weissenbergaufnahmen (equininclination) wurde nach der graphischen Methode von Buerger (58) durchgeführt.

Die Precessionaufnahmen wurden unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Zr-Filter, 50 kV, 15 mA) in einer Kamera der Fa. Nonius, Delft, hergestellt.

Die Intensitäten der einzelnen Reflexe auf den Einkristallaufnahmen des Tl_4HgBr_6 wurden nach der multiplen Filmmethode aus unterschiedlich stark belichteten Aufnahmen bestimmt. Aus den Intensitäten wurden nach den üblichen Methoden (71) die Struktur-faktoren (F_0) ermittelt. In der folgenden Zusammenstellung sind diese den berechneten Strukturfaktoren (F_c) gegenübergestellt.

¹⁾Herrn Ludwig danke ich für die Anfertigung eines Teils der Einkristallaufnahmen des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$.

Strukturfaktoren des Tl_4HgBr_6

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	0	2	8.09	-8.47	1	2	2	12.77	15.74
0	0	4	20.40	25.11	1	2	3	4.26	4.13
0	0	6	2.44	-2.68	1	2	4	5.92	-5.12
0	0	8	7.25	7.69	1	2	6	7.69	7.96
0	1	1	4.29	4.21	1	2	7	3.07	2.84
0	1	7	3.52	3.93	1	3	0	17.46	18.00
0	1	11	1.17	1.20	1	3	1	2.03	2.07
0	2	2	2.77	2.39	1	3	2	4.37	-4.06
0	2	6	3.03	2.60	1	3	3	1.66	1.47
0	3	1	3.36	3.16	1	3	4	11.23	11.83
0	3	3	5.76	5.19	1	3	8	4.48	4.01
0	3	7	3.80	3.44	1	4	0	2.50	2.57
0	4	0	8.08	-7.93	1	4	1	3.09	3.15
0	4	2	7.37	8.05	1	4	2	7.36	-7.73
0	4	4	7.04	-6.22	1	4	3	4.81	4.89
0	4	6	5.89	5.40	1	4	4	2.21	1.81
0	4	8	3.78	-3.38	1	4	6	4.53	-4.16
0	4	10	2.19	2.64	1	4	7	3.33	3.27
0	6	0	14.49	14.38	1	5	0	4.58	4.38
0	6	2	3.94	-3.79	1	5	4	3.02	2.66
0	6	4	9.45	10.18	1	6	0	4.35	4.36
0	6	8	3.82	3.73	1	6	1	1.98	2.31
0	7	1	3.35	3.18	1	6	2	5.06	-5.11
0	7	3	4.61	4.36	1	6	3	3.63	3.89
0	7	7	3.13	2.89	1	6	4	3.23	3.21
0	8	0	4.87	5.11	1	7	0	1.22	-1.35
0	8	2	3.10	-3.02	1	7	2	4.36	3.89
0	8	4	3.85	3.49	1	8	0	3.01	-3.50
1	0	1	4.51	4.19	1	8	2	5.18	5.31
1	0	3	6.43	6.33	1	9	0	5.28	4.55
1	0	7	3.72	3.92	2	0	2	2.62	2.17
1	1	2	4.74	4.67	2	0	6	2.15	2.35
1	1	6	3.34	3.76	2	1	0	5.87	6.70
1	2	0	6.84	-7.37	2	1	1	2.21	1.76
1	2	1	2.45	1.94	2	1	2	12.73	-14.39

h	k	ℓ	F _O	F _C	h	k	ℓ	F _O	F _C
2	1	3	5.03	3.75	3	2	2	4.51	3.93
2	1	4	5.21	4.65	3	2	3	4.74	4.95
2	1	6	6.09	-7.24	3	2	4	3.52	-2.75
2	1	7	2.67	2.58	3	2	6	2.73	2.06
2	1	10	2.60	-2.34	3	2	7	3.32	3.24
2	2	0	7.77	8.05	3	3	0	8.05	-8.75
2	2	4	6.49	4.91	3	3	2	5.83	5.97
2	3	0	4.23	3.95	3	3	4	6.56	-6.79
2	3	1	3.52	3.34	3	3	6	4.02	4.16
2	3	2	4.29	-3.97	3	3	8	3.36	-3.55
2	3	3	5.11	5.00	3	4	0	1.50	1.27
2	3	4	3.21	2.78	3	4	2	2.89	-2.74
2	3	6	2.66	-2.08	3	4	3	2.18	1.85
2	3	7	3.76	3.28	3	5	0	4.53	4.22
2	4	0	9.30	9.26	3	5	2	1.90	1.68
2	4	1	1.94	-1.74	3	5	4	3.11	2.69
2	4	4	5.94	6.17	3	6	0	2.83	2.37
2	5	0	6.35	-6.66	3	6	3	2.26	2.03
2	5	1	2.47	2.43	3	7	0	10.06	9.75
2	5	2	9.65	10.76	3	7	2	4.57	-4.35
2	5	3	4.09	3.89	3	7	4	6.67	6.99
2	5	4	5.11	-4.85	3	7	8	2.28	2.59
2	5	6	7.52	5.94	3	8	0	1.85	-1.75
2	5	7	2.92	2.68	3	8	1	2.66	2.57
2	6	1	2.29	2.11	3	8	2	1.32	1.58
2	7	2	2.95	-2.69	3	8	3	3.12	3.55
2	9	0	3.22	3.94	3	8	7	1.60	2.41
2	9	2	3.54	-3.28	4	0	2	6.91	7.19
2	10	0	2.40	2.99	4	0	4	5.13	-5.56
3	0	1	2.82	2.83	4	0	6	4.18	4.82
3	0	3	5.17	4.65	4	0	8	3.02	-3.02
3	0	7	2.93	3.09	4	0	10	2.11	2.35
3	1	8	3.87	3.61	4	1	0	2.25	-2.30
3	1	0	16.11	16.20	4	1	1	2.93	2.82
3	1	1	1.97	-1.87	4	1	2	6.23	6.93
3	1	2	4.09	-3.65	4	1	3	8.88	4.55
3	1	4	9.25	10.65	4	1	4	1.79	-1.63
3	2	0	4.31	-3.91	4	1	6	3.85	3.73
3	2	1	3.32	3.30					

h	k	ℓ	F_o	F_c	h	k	ℓ	F_o	F_c
4	1	7	2.88	2.93	5	1	0	2.87	3.26
4	1	10	0.75	1.24	5	1	4	2.56	1.99
4	2	0	9.07	9.13	5	2	0	4.82	5.47
4	2	1	1.94	1.71	5	2	1	2.05	2.00
4	2	4	8.19	6.20	5	2	2	7.86	-8.83
4	3	0	1.68	-1.26	5	2	3	3.37	3.19
4	3	2	2.93	2.73	5	2	4	6.29	4.16
4	3	3	1.82	1.84	5	2	6	5.12	-4.87
4	4	0	10.53	10.87	5	2	7	2.49	2.20
4	4	2	5.29	-5.08	5	3	0	3.60	3.49
4	4	4	7.34	7.56	5	3	2	1.60	1.39
4	4	8	2.99	2.61	5	3	4	3.13	2.23
4	5	1	2.81	2.73	5	4	0	2.09	-1.93
4	5	0	2.54	2.32	5	4	1	2.12	2.27
4	5	2	6.04	-5.74	5	4	2	5.15	4.77
4	5	3	4.43	4.04	5	4	3	3.69	3.36
4	5	6	3.84	-3.23	5	4	6	3.65	2.69
4	5	7	3.15	2.75	5	5	0	3.19	3.73
4	6	0	3.08	-2.61	5	5	4	2.52	2.48
4	6	2	3.01	2.98	5	6	0	3.52	-3.38
4	6	4	3.33	-2.32	5	6	2	3.69	2.95
4	6	6	2.29	2.39	5	6	4	2.99	-2.54
4	9	2	2.44	2.31	5	8	0	2.70	2.66
4	10	0	3.96	3.74	5	8	2	3.49	-3.43

9.8. Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Fa. Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Hierzu standen folgende Programme zur Verfügung:

1. $\sin^2$ -Berechnung für die verschiedenen Kristallsysteme;
2. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Gitterkonstanten;
3. Intensitätsumrechnung von Weissenbergaufnahmen;
4. Programm für dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthese;
5. Full-Matrix-Least-Squares - Programm mit isotropen oder anisotropen Temperaturfaktoren;
6. Abstände- und Winkelprogramm;
7. Programm zur Absorptionskorrektur (zweidimensional im Kristallquerschnitt und dreidimensional über das Kristallvolumen).

Programmautoren:

1. - 3. Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Universität Münster
4. - 6. Prof. Dr. H. Burzlaff und Dr. R. Böhme, Universität Erlangen-Nürnberg
7. Dr. M. Dräger, Universität Mainz.

Den genannten Autoren danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme. Das Rechenprogramm für die Absorptionskorrektur auf Grundlage des Strahlenweges wurde wie in Kapitel 5.3.2. beschrieben erstellt.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

10. Literaturverzeichnis

- 1) D. Grdenić, Quart. Rev. 19, 303 (1965)
- 2) H.J. Verweel und J.M. Bijvoet, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 77, 122 (1931)
- 3) H. Braekken, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 81, 152 (1932)
- 4) R.J. Havighurst, Amer. J. Sci. 10, 556 (1925)
- 5) J.M. Bijvoet, A. Claassen und A. Karssen, Proc. nederl. Akad. Wetensch. 29, 529 (1926)
- 6) J.S. van Nest, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 47, 263 (1909)
- 7) H. Mikler, Mh. Chem. 103 (1), 110 (1972)
- 8) S.W. Zvenkova, W.W. Samodurova und L.G. Vorontsova, Doklady Acad. Nauk SSSR 102, 1115 (1955)
- 9) R. Dötzer und A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chem. 301, 79 (1961)
- 10) G.B. Deacon, Rev. Pure appl. Chem. 13, 189 (1963)
- 11) G. Bergerhoff, Angew. Chem., int. Edit. 3, 686 (1964)
- 12) V. Jedinakova und J. Celeda, Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 1679 (1967)
- 13) J.R. Saraf, R.C. Aggarwal und J. Prasad, Bull. chem. Soc. Japan 43 (1), 264 (1970)
- 14) L.D. Wait und G.J. Janz, Quart. Rev. 17, 225 (1963)
- 15) G. Natta, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis. Mat. Natur. 5, 1003 (1927)
- 16) G. Natta und L. Passerini, Gazz. chim. ital. 58, 472 (1928)
- 17) H.F. McMurdie, J. de Groot, M. Morris und H.E. Swanson, J. Res. nat. Bur. Standards A 73 (6), 621 (1969)
- 18) I. Naráy-Szabó, Muegyet. Kozlemen. 1947 (1), 30
- 19) C.J. MacGillavry, J.H. de Wilde und J.M. Bijvoet, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 100, 212 (1938)

- 20) A. Weil und J. Cabannes, C. R. hebdomadales Séances Acad. Sci. 236, 2147 (1953)
- 21) V. Lorenzelli, P. Nanni und G. Randi, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis. Mat. Natur. 44, 773 (1968)
- 22) W. Häußermann, Diplomarbeit, Tübingen 1960
- 23) H. Täubner, Staatsexamenszulassungsarbeit, Erlangen 1968
- 24) Z.M. El Saffar, Acta Crystallogr. B 24, 1131 (1968)
- 25) V.M. Padmanabhan und V.S. Yadava, Acta Crystallogr. B 25, 647 (1969)
- 26) R.M. Herak, L.M. Manojlović und S.S. Malčić, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrič" 14, 294 (1963)
- 27) V.A. P'yankov und I.G. Krasnousova, Z. neorg. Chim. 16 (2), 557 (1971)
- 28) V.A. Gerken und V.J. Pakhomov, Z. strukturnoj Chim. 10 (4), 753 (1969)
- 29) L. Nyquist und G. Johansson, Acta chem. scand. 25 (5), 1615 (1971)
- 30) R. Kiriya und H. Ibamoto, Bull. chem. Soc. Japan 27, 317 (1954)
- 31) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol.3, 2. Edit., Interscience Publishers Inc.: New York, London, Sydney (1965), S. 557
- 32) E.J. Harmsen, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 100, 208 (1938)
- 33) J. Huart, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 88 (4), 699 (1965)
- 34) V.A. Grizo und S.I. Kublanovskii, Tr. Odessk. Gidrometeorol. Inst. 1961 (27), 21
- 35) H.J. Seifert und F.W. Koknat, Z. anorg. allg. Chem. 357, 314 (1968)
- 36) A. Weiß und K. Damm, Z. Naturforsch. 10 b, 82 (1954)

- 37) D.V. Ninković, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" 7,
81 (1957)
- 38) S.S. Malčić, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" 9,
115 (1959)
- 39) A. Weiß und K. Damm, Z. Naturforsch. 10 b, 537 (1955)
- 40) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 2, 2. Edit., Inter-
science Publishers Inc. New York, London, Sydney (1965), S. 430
- 41) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 3, 2. Edit., Inter-
science Publishers Inc. New York, London, Sydney (1965), S. 613
- 42) F. Gaizer und G. Johansson, Acta chem. scand. 22 (9), 3013 (1968)
- 43) V.A. Grizo und S.I. Kublanovskii, Tr. Odessk. Gidrometeorol.
Inst. 1961 (27), 35
- 44) A. Weiß und K. Damm, Z. Naturforsch. 10 b, 535 (1955)
- 45) J.A.A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristall-
physik, Kristallchem. 80, 190 (1931)
- 46) J.A.A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristall-
physik, Kristallchem. 87, 436 (1934)
- 47) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 3, 2. Edit., Inter-
science Publishers Inc. New York, London, Sydney (1965), S. 72
- 48) W.W. Wendtlandt und W.S. Bradley, Thermochim. Acta 1 (6),
529 (1970)
- 49) Y. Otsubo, A. Nitta, M. Kaneko, Y. Iwata und A. Ueka, Kogyo
Kagaku Zasshi 69 (9), 1716 (1966)
- 50) Carstanjen, J. prakt. Chem. 102, 84 (1867)
- 51) J. Barlot und J. Pernot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 173,
232 (1921)
- 52) J. Huart, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 88 (1), 65 (1965)
- 53) J. Huart und A. Durif, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 87 (1),
103 (1964)

- 54) J. Huart und A. Durif, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257,
657 (1963)
- 55) F. Gallais, Ann. Chimie 10, 117 (1938)
- 56) J. Huart, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 89 (1), 23 (1966)
- 57) H.J. Rath, Dissertation, Erlangen 1972
- 58) M.J. Buerger, Crystal Structure Analysis, J. Wiley & Sons Inc.
New York (1960)
- 59) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III,
Kynoch Press Birmingham (1962), S. 157 - 169
- 60) M. Dräger, Dissertation, Mainz 1970
- 61) D'Aus - Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Auflage
(1949), S. 186
- 62) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 3, 2. Edit., Inter-
science Publishers Inc. New York, London, Sydney (1965), S.386
- 63) G. Bergerhoff und O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allg. Chem.
284, 10 (1956)
- 64) D. Babel, Structure and Bonding 3, 1 (1967)
- 65) F.J. Ewing und L. Pauling, Z. Kristallogr., Kristallgeometr.,
Kristallphysik, Kristallchem. 68, 223 (1928)
- 66) H. Bode und E. Voss, Z. anorg. allg. Chem. 290, 1 (1957)
- 67) H.G. von Schnering, Angew. Chem. 76, 607 (1964)
- 68) G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 333, 152 (1963)
- 69) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex III,
Firmenschrift der Fa. Merck (Darmstadt), S. 32
- 70) B. Wurtzschmitt, Chem. Ztg. 74, 365 (1950)
- 71) M.J. Buerger, X-Ray Crystallography, J. Wiley & Sons Inc.
New York (1958)
- 72) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 69, 542 (1947)

- 73) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Band I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1960), S. 769
- 74) J.T.R. Dunsmuir und A.P. Lane, J. inorg. nuclear Chem. 33,
4361 (1971)
- 75) Y. Mikawa, R.J. Jakobsen und J.W. Brasch, J. chem. Physics
45 (12), 4528 (1966)
- 76) H. Poulet und J.P. Mathieu, J. Chim. phys. 60, 442 (1963)

Lebenslauf

Ich wurde am 26. Januar 1945 als erstes von drei Kindern des Bundesbahnoberamtsrats Adolf Görz und seiner Ehefrau Käte, geborene Leppich, in Bad Kissingen geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Schweinfurt, anschließend die dortige Oberrealschule. 1957 wechselte ich in die Hans-Sachs-Oberrealschule in Nürnberg über. Dort legte ich 1964 die Reifeprüfung ab.

Nach zwei Jahren Dienst bei der Bundeswehr begann ich 1966 in Erlangen mit dem Studium der Fächer Chemie, Biologie und Geographie. Im Herbst 1970 bestand ich die Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Chemie und Biologie; im Herbst 1971 legte ich die Erweiterungsprüfung im Fach Geographie ab.

Vorliegende Doktorarbeit führte ich am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Dezember 1970 bis Dezember 1972 unter Anleitung von Professor Dr. K. Brodersen aus.

Seit 6. Juli 1971 bin ich mit Christiane Görz, geborene Twardawa, verheiratet. Unsere Tochter Sabine wurde am 31. Mai 1972 geboren.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogn, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel.22990
